

Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Dynamique des Fluides

Présentée et soutenue par :

Marion PERRODIN

le : mardi 15 novembre 2011

Titre :

Modélisation et simulation numérique du couplage entre hydrodynamique et réactions chimiques dans du verre fondu peuplé en microbulles.

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse

Directeur(s) de Thèse :

Eric CLIMENT (IMFT - Toulouse)

Rapporteurs :

Jean-Pierre BELLOT (INP de Nancy)

Pierre COLINET (ULB - Bruxelles)

Autre(s) membre(s) du jury

Henri DELMAS (LGC - INP de Toulouse)

Eric HUMLER (LPG - Université de Nantes)

Mike TOPLIS (OMP - Toulouse)

Franck PIGEONNEAU (SGR/CNRS - Aubervilliers)

Edouard BRUNET (SGR - Aubervilliers)

Résumé & Abstract

Résumé

Lors de la fusion du verre, de nombreuses petites bulles de gaz sont produites. L'affinage du verre a pour objectif de faire disparaître ces bulles par l'ajout d'espèces réactives contribuant à la résorption des bulles ou à une augmentation de leur taille. La modélisation de l'hydrodynamique et des transferts nécessite l'étude des couplages entre convection, diffusion et réaction. Une approche locale à l'échelle de la bulle (simulation directe du transfert réactif et de l'écoulement) est utilisée pour déterminer le transfert interfacial. Des mesures de la propagation de fronts d'oxydation dans la fonte ont permis de préciser certaines propriétés physiques des espèces réactives. L'ensemble de cette analyse multi-échelles a contribué à l'élaboration d'un modèle de simulation d'un nuage de bulles.

Mots clés : bulle, simulation numérique, transfert interfacial, réaction chimique, verre

Abstract

Many bubbles are generated during glass production. Due to the high viscosity of molten glass, their rising velocity is extremely low. The refining step consists in adding reactive agents to improve the glass quality. Bubble release is enhanced by chemical reaction (iron and sulfate oxidation-reduction) which will favor shrinkage or growth of bubbles through interfacial mass transfer. Better understanding of bubble cloud behavior in molten glass requires studying the interplay between convection, diffusion and chemical reactions. The direct numerical simulation of the flow and reactive mass transfer provided new insights on modeling interfacial bubble gas fluxes. The acceleration factor has been determined for simple reversible reactions in order to validate the simulation tool. Different Péclet and Damköhler numbers have been tested to map all the different regimes (diffusion, convection and reaction). Together with those simulations, we have carried out series of experiments in molten glass : propagation of oxidation fronts. At different temperatures and for various glass compositions, we have determined physical properties of reactive species. A theoretical model of reactive transport for instantaneous reactions has been proposed to interpret experimental data. The core of this multi-scale analysis contributed to elaborating an Euler-Lagrange model to simulate bubble clouds in reactive media. This model has been applied to specific processes related to glass industry and can easily be extended to any reactive bubbly flows.

Keywords : bubble, numerical simulation, interfacial transfer, chemical reaction, glass

Remerciements

Au cours de ces trois années, j'ai été amenée à côtoyer différentes personnes, venant de milieux très variés. Ceci est dû d'une part à la dualité expérimentale/numérique de mon travail, et d'autre part au financement même de ma Thèse par une entreprise : Saint-Gobain Recherche. J'ai ainsi eu à dialoguer avec des expérimentateurs et des numériciens, des verriers et des non-verriers, des gens venant de la recherche académique et de la recherche industrielle, des physiciens, des mécaniciens et des chimistes. J'ai pris un grand plaisir à collaborer avec chacun d'eux, et je m'excuse à l'avance auprès de celui ou celle que je ne vais pas manquer d'omettre dans ces remerciements. Qu'il n'hésite pas à se faire connaître : il sera dédommagé, selon sa préférence, avec l'une de mes spécialités culinaires.

Je tiens tout d'abord à remercier les différents membres de mon jury de Thèse pour avoir examiné ce travail : Mr Henri Delmas pour avoir accepté de présider ce jury, Messieurs Jean-Pierre Bellot et Pierre Colinet pour la lecture attentive de mon manuscrit et les remarques pertinentes qui en ont découlé, et enfin Messieurs Humler et Toplis pour leurs points de vue atypiques de verrier/géologue qui ont beaucoup apporté à la discussion. Bien que venant d'horizons scientifiques assez distincts, je tenais à remercier les différents membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont témoigné à ce travail.

Mes remerciements vont également à mon directeur de Thèse, Eric Climent, pour avoir été, tant humainement que scientifiquement, un directeur de Thèse en or : présent, disponible (petite pensée nostalgique aux répétitions de soutenance à 8h00, 3 jours de suite...) et montrant toujours le cap.

Franck Pigeonneau s'est également beaucoup impliqué dans cette Thèse, avec une curiosité et un intérêt sans cesse renouvelés pour ces bulles si complexes à cerner. Ses connaissances du sujet et son approche du problème m'ont beaucoup apporté. Je ne sais cependant ce qu'il regrette le plus : que la partie expérimentale de mon travail ait, selon lui, laissé moins de temps pour approfondir l'exploitation finale du modèle numérique, ou qu'il n'ait pas réussi totalement à me "convertir" au blues.

Lors de mes campagnes expérimentales, j'ai eu la chance de pouvoir compter sur Sébastien Muller, ou la force tranquille auvergnate, pour m'aider dans la mise en place des manip, dans nos nombreuses tentatives plus ou moins couronnées de succès, qui ont permis d'aboutir au protocole expérimental final. Il m'a également permis d'entrer en contact avec les services et surtout les bonnes personnes pour réaliser toute la partie post-traitement des expériences à l'aide de mesures optiques.

Mes différents séjours au sein de Saint-Gobain Recherche ont été grandement facilités par l'action d'Edouard Brunet, qui m'a toujours soutenue dans mes divers essais de manips, ainsi que dans les voies suivies pour la modélisation numérique.

Parmi les personnes que j'ai côtoyées à Saint-Gobain Recherche, je tiens à remercier tout d'abord Jean-Paul Rousseau et Laura Jane Singh du service CM (Couches Minces) de m'avoir permis d'utiliser leur précieux spectromètre à fibre optique, sans lequel j'aurais été bien en peine d'exploiter le moindre résultat dès ma première campagne de mesure,

ainsi que Myriam Guérin du service O2M (Optique, Métrologie et Mathématiques) pour m'avoir donné accès à cet outil remarquable qu'est la caméra hyperspectrale, et de m'avoir facilité énormément le travail en extrayant les profils spatiaux de $[\text{Fe}^{2+}]$ des mesures brutes. Les discussions à propos du Redox avec Paula, du service EV (Elaboration des Verres), ainsi que ses informations concernant les bulleurs m'ont beaucoup apporté. Je remercie également : Evelyne pour son sourire et son accueil chaleureux ; Sophie pour sa gentillesse, son réconfort lors des moments de " moins bien " et les discussions matinales ; Helena pour nos chocolats remonte-moral, nos échanges, ce road trip inoubliable en Floride et son amitié ; Ning pour sa gentillesse et notre solidarité entre 3A ; Francine pour son éternel sourire et sa perpétuelle joie de vivre ; Octavio pour, outre ses récurrentes taquineries, son aide précieuse dans l'utilisation des méthodes optiques de mesure de $[\text{Fe}^{2+}]$; Alexandre pour m'avoir initiée aux expériences de verre chaud ; Erick pour ses conseils et son aide inestimable lors de ma seconde campagne ; Raphaël, Julia, Franck, Rudy, Vanni, que j'ai appelés à l'aide un nombre incalculable de fois et qui ont toujours répondu présent ; et enfin Dominique pour avoir eu la gentillesse de me montrer un peu de son savoir-faire incomparable en polissage. Je remercie l'ensemble du service Elaboration des Verres en général, et le groupe Qualité en particulier, pour l'accueil et la place qu'ils m'ont fait dès mon arrivée. Toutes ces personnes ont rendu mon expérience du travail dans la recherche industrielle très enrichissante, aussi bien humainement que professionnellement.

Une grande partie de ces trois ans s'est déroulée au sein de l'IMFT, où j'ai été entourée de personnes vraiment attachantes et surtout très compétentes. Je tiens particulièrement à remercier Annaïg, pour son aide Ô combien inestimable et sa disponibilité en cas de pépin, malgré un emploi du temps extrêmement chargé. Je ne sais d'ailleurs toujours pas comment elle parvient à s'y retrouver dans ce code tentaculaire (mais jusqu'où ira JADIM ???) avec les multiples développements plus ou moins compatibles mis au point parallèlement par les différents utilisateurs (chapeau bas et bon courage pour la suite!!!). Je remercie également Vincent Sarrot pour m'avoir initiée au code JADIM, et plus précisément à la partie Transfert de Masse de ce code.

Mon expérience au sein de l'IMFT n'aurait sans doute pas été la même, à savoir aussi sereine et fructueuse, sans le service informatique (merci encore pour le double sauvetage de DUFFY durant les 6 derniers mois de ma thèse!!!), sans Muriel (qui sait notamment gérer les thésards en bout de course qui arrivent hagards pour faire imprimer en urgence leurs satanées thèses!!!), sans l'ensemble du personnel de l'IMFT qui fait en sorte qu'on puisse se consacrer entièrement à notre Thèse, et sans l'équipe de direction qui nous accueille.

A la fine équipe du bureau 315, pour ces joyeux moments de rigolade malgré un humour... indescriptible, pour cette entraide qui m'aura permis d'avancer, pour les différentes expériences botaniques : Aurélien que je me coltine depuis 6 ans maintenant (souvenirs nostalgiques des pizzas de Francis!), Nicolas et son comique de répétition qui va (peut-être ?) finir par me manquer, Guillaume (alias ChessMaster) pour son rire si caractéristique et le pété Daniel qui nous a permis d'exercer notre facilité naturelle à parler espagnol ; à Zafer pour ses compliments venant toujours au bon moment pour remonter le moral, de même qu'Ali ; à Jérôme pour ses pauses Twix/Brownies/Muffin, ses apparitions en jupe de kayak, et ses clins d'œil ; aux inconditionnels des Afterworks (Thibaud, Rudy, Greg, Benji, Fernando et Luigi pour ne pas les citer) ; à Hervé & Renaud pour leur vision haute en couleur de la vie en général et du squash en particulier ; à M-C pour sa jeunettitude ; à Romain pour sa zénitude indéfinissable ; aux permanents pour leur sympathique présence ; à tous les " anciens " pour avoir montré le chemin (Enrica, JF, Dirk, Florian, Nicolas, Yannick...); et enfin à tous les membres du groupe EEC (devenu PSC), pour ses pauses déjeuner à l'humour si raffiné et ces 3 ans de ma vie que je n'oublierai pas, je dis un grand MERCI.

C'est maintenant le grand moment émotion, puisque je m'adresse à mes parents, que je remercie particulièrement pour m'avoir toujours soutenue et confortée dans mes choix, ce qui m'a amenée à me lancer dans cette thèse. Parcourir tout ce chemin n'aurait évidemment jamais été possible sans eux. Ma gratitude va également à mon " petit " frère pour sa présence (subtilement constante et discrète à la fois) et son cœur sur la main, à ma petite sœur de cœur, qui se reconnaîtra, qui a été là pour moi pendant plus de 2 ans, alors que je passais par les affres de la vie de thésarde, et avec qui j'ai passé tant de bons moments, et à celui qui a été le rayon de soleil de ma fin de Thèse, ce qui est paradoxal pour un Normand. Enfin, je remercie du fond du cœur mes petits poissons (qui ne sont malheureusement plus aussi nombreux) pour leur présence amicale, et je m'excuse d'ailleurs auprès d'eux pour tous les sévices que mes co-bureaux toulousains leur ont fait subir pendant les deux longs mois durant lesquels, partie manipuler à SGR, je les avais confiés à leurs " bons " soins. . .

Ce que je voulais exprimer au travers de ces remerciements (un peu trop longs et personnels peut-être), c'est mon sentiment que ce qui donne sa valeur à une expérience telle que la Thèse, ce n'est pas seulement l'élargissement de l'horizon, l'acquisition de connaissances scientifiques, mais également (surtout ?) la richesse des échanges que l'on a l'occasion d'avoir pendant ces 3 années très particulières.

*« Ce sont rarement les réponses qui apportent la vérité,
mais l'enchaînement des questions. »*

Daniel Pennac

A ceux qui m'ont transmis leur volonté d'avancer :
Marcel, Lucienne, Lucien, Edith, Albert, Denise et Pierre.

Table des matières

Table des matières	11
Notations	15
1 Contexte industriel.	19
1.1 Fabrication du verre.	20
1.1.1 L'état vitreux.	20
1.1.2 Elaboration des verres.	25
1.1.3 Les méthodes classiques de formage.	30
1.2 Mesures des paramètres physiques du verre.	33
1.2.1 La solubilité.	33
1.2.2 Les constantes d'équilibre.	34
1.2.3 La diffusion massique.	36
1.2.4 L'évolution de bulles dans la fonte verrière.	44
2 Démarche de modélisation.	51
2.1 Positionnement de notre étude.	54
2.2 Démarche générale de la Thèse.	55
2.3 Analyse des temps caractéristiques.	59
2.3.1 Ascension de la bulle.	59
2.3.2 Transfert avec convection en régime stationnaire.	60
2.3.3 Diffusion des espèces.	60
2.3.4 Effet de la convection sur le transfert interfacial.	61
2.3.5 Transfert avec Diffusion et Réaction.	63
2.3.6 Composition de la bulle.	63
2.3.7 Effet de la température sur les temps caractéristiques.	64
2.4 Bilan.	65
3 Etude locale autour de l'interface d'une bulle (Approche 1D).	67
3.1 Présentation du code de simulation numérique JADIM.	67
3.2 Etude théorique du couplage diffusion + réaction en 1D sphérique.	69
3.2.1 Validation du code JADIM pour la réaction $A \rightleftharpoons B$	69
3.2.2 Etude du cas diffusion + réaction, pour des réactions se déroulant dans le verre.	78
3.3 Modèle de comportement dans le cas diffusion + réaction du fer (cinétique infinie).	80
3.3.1 Modèle avec \mathbf{D}_{Fe} nul.	80
3.3.2 Modèle avec \mathbf{D}_{Fe} non nul.	82
3.3.3 Corrélation selon les conditions aux limites.	86
3.3.4 A propos de la réaction du sulfate.	87

3.4	Expériences de fronts d'oxydation.	87
3.4.1	Mode opératoire.	89
3.4.2	Expériences réalisées.	95
3.4.3	Exploitation des expériences.	99
3.4.4	Discussion des résultats.	105
4	Etude à l'échelle de la bulle (Approche 2D Sphérique).	121
4.1	Positionnement de l'étude.	121
4.2	Cas d'une bulle idéale avec composition et taille fixes.	123
4.2.1	Etude des couches limites massiques.	123
4.2.2	Evolution du Sh_j en fonction du Pe_j et de la cinétique chimique. . .	124
4.3	Cas d'une bulle avec composition et taille variables	133
4.3.1	Hypothèse d'évolution quasi-statique du rayon.	133
4.3.2	Evolution du rayon de la bulle avec JADIM.	135
4.4	Simulation d'un cas représentatif du milieu verrier.	138
4.4.1	Configuration utilisée.	141
4.4.2	Résultats.	141
5	Conclusion et perspectives	145
5.1	Conclusion.	145
5.2	Perspectives : application à une configuration de four verrier.	149
5.2.1	Validation du couplage Eulero-Lagrangien.	149
5.2.2	Description du problème industriel.	151
A	Solution analytique du problème de diffusion avec une réaction réversible homogène	159
B	Solution Analytique du cas diffusion + réaction $A \rightleftharpoons B$ en régime stationnaire, avec une cinétique chimique finie	165
C	Solution Analytique du cas diffusion + réaction $A \rightleftharpoons B$ en régime stationnaire, avec une cinétique chimique infiniment rapide	169
D	Solution Analytique du cas diffusion + réaction $A \rightleftharpoons B$ en régime instationnaire, avec une cinétique chimique infiniment rapide	171
E	Validation analytique concernant les cas de cinétique chimique finie et infinie avec $A \rightleftharpoons B$ en régime stationnaire	175
E.1	Concernant les profils de concentration.	175
E.2	Concernant le flux de l'espèce A en $y = 0$	176
F	Adimensionnement des équations	179
F.1	Cas diffusion + réaction réversible $A \rightleftharpoons B$	179
F.2	Cas diffusion + réaction réversible $1/4 \ A + B \rightleftharpoons C$	180
F.3	Cas diffusion + réaction réversible $1/2 \ A + D \rightleftharpoons E$	182
G	Expressions des facteurs d'accélération dans les cas limites $A \rightarrow B$ et $A \leftarrow B$	185
G.1	Cas limite de diffusion + réaction irréversible $A \rightarrow B$	185
G.2	Cas limite de diffusion + réaction irréversible $A \leftarrow B$	186
H	Paramètres caractéristiques du milieu verrier	191

I	Modèle de comportement en supposant $D_{Fe} = 0$	195
J	Modèle de comportement en supposant $D_{Fe} \neq 0$	199
K	Bulle à composition et rayon variables	205
	K.1 La loi du d^2	205
	K.2 Equation générale d'évolution du rayon.	206
	 Table des figures	 209
	Liste des tableaux	217
	Bibliographie	219

Notations

VARIABLES	DÉFINITION	UNITÉS
A_0^j	Constante variant selon l'espèce j considérée (p. 38)	–
a_j	Activité de l'espèce j	–
C	Concentration adimensionnée de l'oxygène : $C = C_{O_2}/C_{O_2}^\infty$	–
C_j	Concentration de l'espèce j	mol/m^3
$C_j^{interface}$	Concentration de l'espèce j à l'interface côté liquide	mol/m^3
C_{j0}	Concentration de l'espèce j en $y = 0$	mol/m^3
C_j^{fluide}	Concentration de l'espèce j dans la phase continue	mol/m^3
C_j^∞	Concentration de l'espèce j loin de la bulle	mol/m^3
C_j^*	Concentration de l'espèce j après le changement de variable : $C_j^* = r C_j$	mol/m^2
C_D	Coefficient de traînée	–
C_{Fe}	Concentration totale du fer : $C_{Fe} = C_{Fe^{2+}} + C_{Fe^{3+}}$	mol/m^3
C_M	Coefficient de masse ajoutée	–
C_L	Coefficient de portance	–
d_{ij}	Ordre de réaction de l'espèce χ_j considérée comme produit dans la réaction r_i	–
D	Rapport de diffusivités : $D = D_B/D_A$	–
D^a	Coefficient d'autodiffusion	$m^2.s^{-1}$
D_j	Coefficient de diffusion de l'espèce j	$m^2.s^{-1}$
$\overline{D_{Fe}}$	Rapport de diffusivités : $\overline{D_{Fe}} = \frac{D_{Fe}}{D_{O_2}}$	–
E	Potentiel électrochimique	V
E_0	Potentiel électrochimique standard	V
E_a^j	Energie d'activation d'Arrhénius pour l'espèce j	kJ/mol
E_j	Facteur d'accélération de l'espèce j	–
F	Constante de Faraday : $F = 96500 C/mol$	C/mol
g_{ij}	Ordre de réaction de l'espèce χ_j considérée comme réactif dans la réaction r_i	–
I_p	Courant mesuré	C
J_j	Flux molaire en l'espèce j	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
$k(t)$	Coefficient de transfert de masse	m/s
k_i^+	Constante cinétique dans le sens direct de la réaction r_i	dépend du type de réaction
k_i^-	Constante cinétique dans le sens indirect de la réaction r_i	dépend du type de réaction

VARIABLES	DÉFINITION	UNITÉS
k_B	Constante de Boltzmann : $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$	J.K^{-1}
K_j	Constante définie pour l'espèce j telle que : $K_j = \Delta C_j D_j R_g T / P_j$	–
$K_{eq\ i}$	Constante d'équilibre de la réaction r_i	–
m_b	Masse de la bulle	kg
m_f	Masse du fluide occupé par la bulle	kg
L_c	Longueur caractéristique	m
L_j	Solubilité de l'espèce j dans la phase liquide	$\text{mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$
N_{pm}	Nombre de particules par maille, dans le suivi lagrangien de particules	–
N_r	Nombre total de réactions	–
N_s	Nombre total d'espèces considérées	–
n_s	Nombre de sauts de la particule (p. 37)	–
P	Pression	Pa
P_{tot}	Pression totale de la phase gazeuse	Pa
Pe_j	Nombre de Peclet de l'espèce j	–
P_j	Pression partielle de l'espèce j dans la phase gazeuse	Pa
R_g	Constante des Gaz Parfaits : $R_g = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
R^∞	Rapport rédox du fer : $R^\infty = C_{Fe^{2+}}/C_{Fe}$	–
r_0	Rayon initial de la particule/bulle	m
r_1	Coefficient de réflexion de la 1 ^{ère} face de l'échantillon	–
r_2	Coefficient de réflexion de la 2 ^{ème} face de l'échantillon	–
r	Rayon de la particule/bulle	m
r_i	Réaction i	–
R_j	Terme de contribution des réactions de l'espèce j dans l'équation de transport d'espèces	$\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
Sa	Saturation en oxygène : $Sa = C_{O_2}^\infty / C_{O_2}^{interface}$	–
Sh_j	Nombre de Sherwood global de l'espèce j	–
$Sh_{j\ local}$	Nombre de Sherwood local de l'espèce j	–
Re	Nombre de Reynolds	–
t^*	Temps adimensionné : $t^* = D_{At}/L^2$	–
$t_{1/2}$	Temps mis pour que le volume de la bulle diminue de moitié	s
t_f	Temps de disparition de la bulle	s
T	Température	K
T_f	Température de transition liquide/solide	K
T_g	Température de transition vitreuse	K
T_{1000}	Valeur de transmission obtenue à la longueur d'onde de 1000 nm	%
v_i	Avancement de la réaction i	$\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
$\mathcal{V}_{cellule}$	Volume de la maille considérée	m^3
x_j	Fraction molaire en espèce j	–
z	Nombre d'électrons transférés dans la réaction d'oxydoréduction considérée	–

VARIABLES	DÉFINITION	UNITÉS
Lettres grecques		
α'	Paramètre adimensionnel caractérisant la cinétique de la réaction du fer	–
α''	Paramètre adimensionnel caractérisant la cinétique de la réaction du sulfate	–
χ_j	Espèce j	–
δ_C	Epaisseur de la couche limite massique de diffusion conditionnée par la convection	m
δ_R	Epaisseur de la couche limite massique réactive	m
δ_{ij}	Coefficients stoechiométriques dans le membre de droite de la réaction r_i pour l'espèce χ_j	–
ΔC_j	Différence de concentration en espèce j entre l'interface de la bulle et la phase dispersée à l'équilibre	mol/m^3
ΔG^0	Enthalpie libre standard	–
η	Longueur adimensionnée : $\eta = \frac{y}{\sqrt{4 D_A t}}$	–
γ_{ij}	Coefficients stoechiométriques dans le membre de gauche de la réaction r_i pour l'espèce χ_j	–
γ_j	Concentration adimensionnée en espèce j : $\gamma_j = \frac{C_j(y,t)-C_j^\infty}{C_j^{interface}-C_j^\infty}$	–
κ	Rapport des viscosités dynamiques des deux phases : $\kappa = \mu_b/\mu_f$	–
κ_A	Nombre adimensionnel caractérisant la cinétique chimique de la réaction $A \rightarrow B$	–
κ_B	Nombre adimensionnel caractérisant la cinétique chimique de la réaction $A \leftarrow B$	–
λ_{lpm}	Libre parcours moyen de la particule (p. 37)	m
λ_m	Longueur moyenne du saut diffusif (p. 37)	m
μ_f	Viscosité dynamique du fluide	$Pa.s$
ν_f	Viscosité cinématique du fluide	m^2/s
ω	Nombre de Damkhöler : $\omega = \sqrt{\frac{k^+ L^2}{D_A} + \frac{k^- L^2}{D_B}}$	–
Ω	Vorticité de l'écoulement	s^{-1}
ϕ_j	Flux molaire d'espèce j	mol/s
Φ_j	Terme source des réactions chimiques	$mol.m^{-3}.s^{-1}$
Φ_{jS}	Terme source de couplage du transfert de matière entre deux phases	$mol.m^{-3}.s^{-1}$
Φ_S	Terme source de couplage des quantités de mouvement entre deux phases	$kg.m^{-2}.s^{-2}$
ρ	Masse volumique	kg/m^3
ρ_b	Masse volumique de la bulle	kg/m^3
ρ_f	Masse volumique du fluide environnant	kg/m^3
τ_{Fj}	Nombre de Fourier : $\tau_{Fj} = D_j t/r^2$	–

VARIABLES	DÉFINITION	UNITÉS
Lettres grecques		
τ_B	Temps caractéristique de l'hydrodynamique de la bulle	s
τ_{conv}	Temps caractéristique de convection en régime stationnaire	s
τ_{D_j}	Temps caractéristique de diffusion de l'espèce j en régime stationnaire	s
τ_{DR_j}	Temps caractéristique de diffusion-réaction pour l'espèce j	s
τ_j	Temps caractéristique de transfert interfacial de l'espèce j	s
τ_{rj}	Temps caractéristique durant lequel $r/r_0 \sim 1$ avec j l'espèce limitante	s
τ_s	Temps nécessaire au saut de la particule (p. 37)	s
τ_x	Temps adimensionnel caractérisant l'instationnarité du phénomène considéré	–
θ_j	Concentration adimensionnée de l'espèce j	–
v_b	Volume de la bulle considérée	m^3
ε_f	Fraction volumique locale de phase continue	–
ζ	Longueur adimensionnée : $\zeta = y/L_c$	–
Vecteurs		
\vec{g}	Accélération de la pesanteur	m/s^{-2}
\vec{U}_f	Vitesse de la phase continue	m^2/s
\vec{V}_b	Vitesse de la bulle considérée	m^2/s
$\vec{V}_{b \text{ terminale}}$	Vitesse terminale de la bulle considérée	m^2/s
Symboles		
∇	Gradient	
$\nabla \cdot$	Divergence	
∇^2	Laplacien	
$\nabla \wedge$	rotationnel	
$[\chi_j]$	Concentration en espèce χ_j	mol/m^3

Chapitre 1

Contexte industriel.

Le verre est un matériau que nous cotoyons tous les jours sans vraiment le remarquer. Il fait en effet partie de notre quotidien depuis très longtemps, comme le montrent certains outils préhistoriques retrouvés munis de morceaux d'obsidienne, un verre naturel d'origine volcanique. Dans l'antiquité le verre était considéré comme très précieux, et le secret de sa fabrication n'a été découvert que par accident. Il semblerait, comme l'a rapporté Pline l'Ancien [43], qu'à la suite d'une tempête, un navire phénicien transportant du natron dut se réfugier près de la côte. L'équipage descendit à terre pour préparer son repas sur une plage de sable, et comme il n'y avait aucun rocher à portée de main pour poser la marmite, ils utilisèrent les blocs de natron de la cargaison. Le feu brûla toute la nuit et au matin, les membres de l'équipage trouvèrent dans les cendres des petits ruisseaux d'une substance brillante et cassante (cf. figure 1.1). Ils venaient de découvrir un moyen de produire artificiellement du verre. Les verres les plus anciens que nous ayons retrouvés ont plus de 5000 ans. La technique de soufflage du verre n'a été découverte que bien plus tard au Moyen Orient entre 300 et 20 avant JC (cf. figure 1.2). La production de verre plat a vu l'apparition de différentes techniques au cours des siècles et selon les régions, mais ces différents procédés de fabrication du verre ont pendant très longtemps été tenus secrets (cf. figure 1.1).

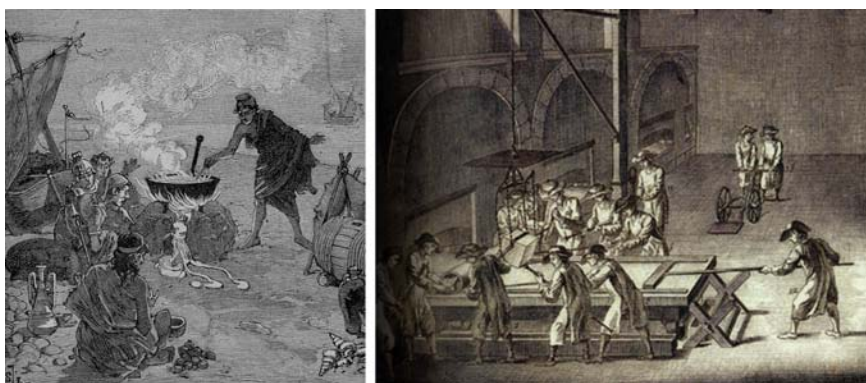


FIGURE 1.1 – Gravures représentant à gauche la production accidentelle de verre rapportée par Pline l'Ancien [43], et à droite le procédé de coulée de verre sur table métallique élaborée à la Manufacture Royale des Glaces de Saint-Gobain.

On retrouve désormais le verre dans des domaines très variés. Il peut notamment être utilisé au quotidien sous la forme de bouteilles, de verres à boire, de pots, ou de plats de cuisson. Certains utilisent même des plaques de cuisson vitrocéramiques pour cuire leurs aliments. Le verre plat est actuellement utilisé pour aménager nos habitats avec des fenêtres ou des portes, pour équiper nos voitures (pare-brises, vitres latérales), nos équipements



FIGURE 1.2 – Goutte de verre à gauche et canne de soufflage à droite.



FIGURE 1.3 – Exemple d'applications du verre dans l'alimentaire : bouteilles, verres à boire, vaisselle, et plaques de vitrocéramiques.

informatiques (écrans LCD d'ordinateur ou de télévision), ou encore les panneaux photovoltaïques. La capacité du verre à être usiné sous forme de fibres très fines permet d'en faire de la laine de verre isolante car bloquant la convection de l'air. Le verre peut également être employé sous forme de fibres de renforcement dans certains matériaux composites. Ces différentes utilisations du verre, bien que non exhaustives, sont illustrées par les figures 1.3, 1.4 et 1.5.

Depuis le XX^{ème} siècle, les producteurs de verre ont abandonné l'empirisme et ont fait du verre un sujet d'étude à part entière pour les physiciens et les chimistes.

1.1 Fabrication du verre.

1.1.1 L'état vitreux.

La première question que l'on se pose lorsque l'on souhaite étudier le verre est tout d'abord de savoir à quoi correspond réellement le verre : quelles sont les propriétés, les observations ou les comportements physiques permettant de déclarer qu'un matériau est un verre ? L'objet de cette section est justement de rappeler la définition du verre et ce que ses propriétés vont induire par la suite pour sa production et ses utilisations.

Le verre : propriétés du solide et structure du liquide. Les verres les plus utilisés sont basés sur la silice, mais la silice n'est pas le composant incontournable du verre, et donc n'est pas un critère de définition du verre. D'autre part, les verres sont traditionnellement obtenus par refroidissement d'un liquide, mais le passage par un état liquide n'est pas une condition pour former un verre. On peut en effet former des verres par dépôt de vapeur,

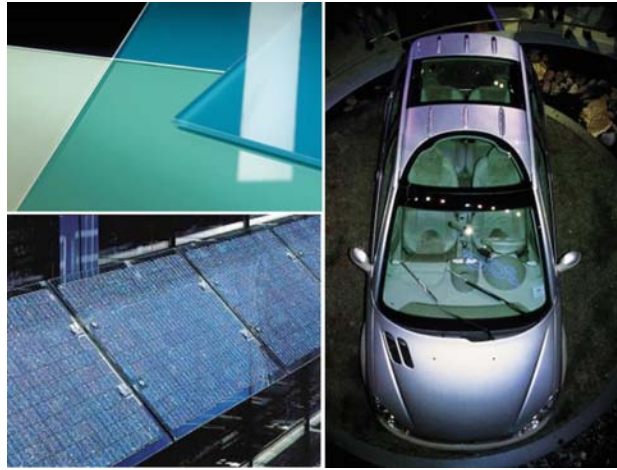


FIGURE 1.4 – Exemple d’applications du verre plat : verre de fenêtres, protection de cellules photovoltaïques, équipement automobile.



FIGURE 1.5 – Exemple de fibres de verre isolantes (à gauche) et de fibres de renforcement (à droite).

par le procédé sol-gel de solutions, et par irradiation neutronique de cristaux. La nature chimique du matériau ne peut non plus être utilisée pour définir un verre, du fait de la grande diversité de compositions des verres qui peuvent être organiques, inorganiques ou encore métalliques.

Le verre étant un solide, intéressons nous aux propriétés des solides. Ceux-ci se répartissent en deux catégories : les solides cristallisés et les solides amorphes. Dans un solide amorphe, l’arrangement des atomes est aussi désordonné que dans un liquide. L’ordre à longue distance, c’est-à-dire au-delà de l’échelle de la distance interatomique, que l’on trouve dans les cristaux n’existe plus. Le verre ne présente aucun arrangement atomique au-delà de la distance interatomique : pour un verre à base de silice il est impossible de prédire la position d’un atome de silicium ou d’oxygène à grande distance. La figure 1.6 montre la différence de structure entre la silice cristallisée, la silice vitreuse et un verre à base de silice et de sodium. Nous pouvons en conclure que le verre est un solide amorphe, mais cela ne suffit pas à le caractériser.

Un critère important dans la définition d’un verre est le fait que tous les verres montrent un comportement de transition vitreuse. Il existe trois notions essentielles à la compréhension de la transition vitreuse :

- un liquide est caractérisé par sa structure, donc son arrangement moléculaire propre pour chaque température. Cet arrangement moléculaire est d’autant plus compact que la température est basse ;
- le temps de mise en équilibre de la structure d’un liquide à une température donnée,

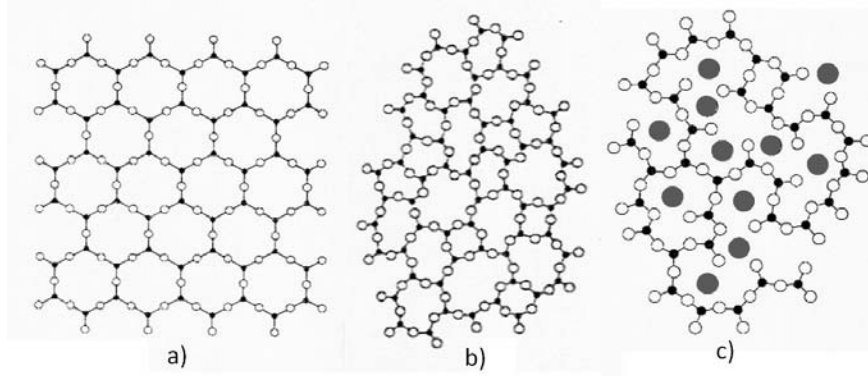


FIGURE 1.6 – Les structures du quartz (a), de la silice vitreuse (b), d’un verre à base de silice et de sodium (c), avec : • : Si, ○ : O, ● : Na. [42]

- appelé “temps de relaxation”, est proportionnel à la viscosité : plus la viscosité sera élevée, plus la mise en équilibre du liquide sera lente ;
- la transition vitreuse a lieu lorsque l’arrangement moléculaire n’a plus le temps de suivre la variation de température.

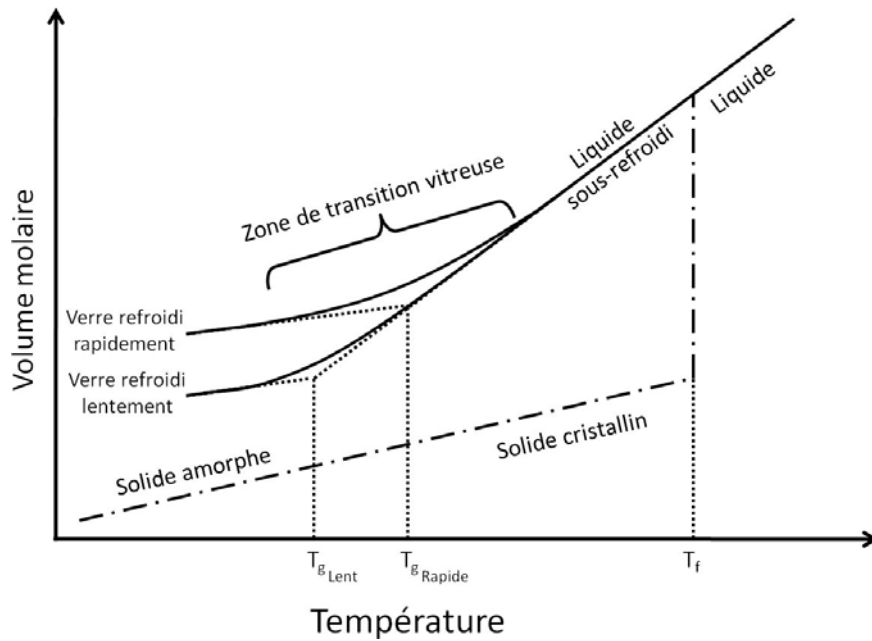


FIGURE 1.7 – Evolution du volume molaire en fonction de la température d’un échantillon de liquide subissant une transition liquide/solide (· – ·) ou une transition vitreuse (–).

C’est ici la vitesse de refroidissement du liquide qui va être déterminante pour qu’il devienne un verre. Lorsque l’on observe la variation du volume molaire d’un liquide en fonction de la température, on peut remarquer deux comportements, représentés sur la figure 1.7. Lorsque l’on refroidit le liquide suffisamment lentement pour que les réarrangements atomiques aient le temps de s’effectuer, on assiste à un changement brutal du volume (chemin · – ·). Celui-ci correspond à la transition liquide/solide, qui a lieu à une température fixée T_f . Le solide obtenu est alors un cristal. Lorsque le liquide est refroidi plus rapidement, c’est-à-dire si l’on fait augmenter sa viscosité suffisamment brutalement pour que les réarrangements atomiques n’aient plus le temps de se faire, la décroissance du volume molaire va continuer à suivre la même pente (chemin –). On observe par la suite un changement

de pente de cette décroissance à une température T_g , appelée température de transition vitreuse. En franchissant la température de transition vitreuse, les réarrangements atomiques sont “gelés”, ce qui va figer la structure du liquide et en faire un verre. C’est pour cette raison qu’il est dit qu’un verre a les propriétés d’un solide, mais la structure d’un liquide. On peut remarquer sur la figure 1.7 que la température de transition vitreuse n’est pas toujours la même. Selon la vitesse de refroidissement, le volume molaire du verre formé ne sera pas le même. En effet, la transition vitreuse se produit à une viscosité d’autant plus élevée, *i.e.* à une température d’autant plus basse, que le refroidissement est lent. Elle n’a donc pas lieu à une température fixe pour un liquide donné, contrairement à un véritable changement d’état. Cette température T_g va varier dans un domaine appelé “zone de transition vitreuse”, représenté sur la figure 1.7. L’absence de discontinuité dans la variation du volume molaire autour de la température T_f va constituer un critère de définition du verre.

Nous pouvons donc finalement définir le verre de la manière suivante :

“Le verre est un solide amorphe qui présente le phénomène de la transition vitreuse” (Zarzycki [92]).

Les différents types de verre. Comme précisé dans le paragraphe précédent, la silice SiO_2 est le constituant majeur des verres fabriqués actuellement, mais elle n’est pas le seul composé permettant de former du verre. D’autres oxydes, dits “formateurs”, peuvent être utilisés pour fabriquer des verres. Ces verres sont d’ailleurs qualifiés de “verre d’oxydes”. Les oxydes formateurs les plus utilisés dans l’industrie verrière sont la silice (SiO_2), l’oxyde de Bore (B_2O_3), et l’oxyde de Phosphore (P_2O_5). De nombreux autres oxydes peuvent être utilisés pour certains verres spécifiques : GeO_2 , As_2O_3 , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , TeO_2 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 et V_2O_5 . L’emploi majoritaire de la silice est principalement dû à sa présence en grande quantité dans le monde entier, et donc à son faible coût.

Il subsiste cependant un problème de taille à l’emploi de la silice : sa température de fusion très élevée. Elle est en effet de 1723°C , et le liquide obtenu est très visqueux. Ceci implique donc de monter à une température supérieure à 2000°C pour pouvoir mettre en forme la silice vitreuse. Cette température de fusion élevée peut cependant être abaissée par l’ajout de produits, que l’on appelle des “fondants”. L’exemple historique de fondant est le sel alcalin naturel, appelé natron. L’ajout de Na_2O va modifier la structure de la silice vitreuse (cf. figure 1.6), en coupant des chaînes de $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ en groupements de $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}^-$. Ils transforment donc des oxygènes pontants en oxygènes non pontants. Ce sont ces transformations qui vont induire une diminution de la température de fusion du verre. Les oxydes alcalino-terreux peuvent également jouer le rôle de fondants, en coupant de la même manière les liaisons du réseau primaire formé par les oxydes formateurs.

Il existe une troisième catégorie d’oxydes, dont l’action est beaucoup moins clairement définie : les oxydes “intermédiaires”. Ces oxydes vont en effet pouvoir agir soit en tant que formateurs, soit en tant que modificateurs, selon la composition du verre. Le tableau 1.1 répertorie les principaux éléments jouant les rôles de formateurs, d’intermédiaires ou de modificateurs.

Les proportions des différents oxydes dans les verres produits vont être déterminées en fonction des applications visées de ces verres, comme le montre le tableau 1.2. Les verres sodocalciques représentent plus de 90% des verres produits actuellement. Leur composition provient d’un compromis réalisé entre les modifications des propriétés du verre induites par la soude Na_2O et le calcium CaO . En effet le Na_2O a comme avantage de faire notablement baisser la température de fusion du verre, mais a comme inconvénient d’être soluble dans l’eau. Cela signifie que la surface d’un verre sodosilicaté sera attaquée par l’eau à moyen terme. D’un autre côté le calcium présente l’avantage de ne pas être soluble dans l’eau, bien

Oxydes formateurs					
SiO ₂	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	B ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	GeO ₂

Oxydes intermédiaires					
Al ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	BeO	MgO	ZnO

Oxydes modificateurs					
CaO	PbO	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	-

TABLEAU 1.1 – Principaux composés du verre et leurs rôles respectifs dans la structure du verre.

Type de verre	Composants du verre	Principales applications
Sodocalcique	SiO ₂ , CaO, Na ₂ O	Vitrage, bouteilles, flacons et verres à boire
Borosilicate	SiO ₂ , B ₂ O ₃ , Na ₂ O	Pharmacie, laboratoire et culinaire
Alumino-silicate	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, B ₂ O ₃	Fibres de renforcement
Cristal	SiO ₂ , PbO, K ₂ O	Verrerie d'art, flacons de luxe
Silice	SiO ₂	Fibres optiques
Zircone	SiO ₂ , ZrO ₂ , Na ₂ O	Renforcement du ciment
Bioverres	Na ₂ O, CaO, SiO ₂ , P ₂ O ₅ ,	Médecine
Vitrocéramiques	Li ₂ O, Al ₂ O ₃ , SiO ₂	Culinaire, optique

TABLEAU 1.2 – Les principaux types de verre produits actuellement et leurs applications [5].

qu'il n'abaisse que faiblement la température de fusion du verre. Suite à ces observations, un compromis a donc été réalisé avec un verre sodocalcique présentant une température de fusion abaissée par rapport à celle de la silice vitreuse et résistant correctement au contact de l'eau. Cette résistance à l'eau peut cependant encore être améliorée en ajoutant en faible proportion de l'Al₂O₃ au verre sodocalcique.

Les verres de borosilicate présentent pour leur part une meilleure résistance aux chocs thermiques et aux attaques chimiques. Ceci s'explique par le fait que le coefficient de dilatation d'un verre de borosilicate est en moyenne trois fois plus faible que celui d'un verre sodocalcique. Une application connue des verres de borosilicate est le verre Pyrex, utilisé pour la fabrication de plats de cuisine ou pour la verrerie de laboratoire.

La maîtrise de la production de vitrocéramique est récente puisqu'elle ne date que de la deuxième moitié du XX^{ème} siècle. Les vitrocéramiques sont obtenues par cristallisation contrôlée d'un verre appelé "verre précurseur". Cette cristallisation homogène du verre est obtenue par traitement thermique, et offre des propriétés nouvelles, notamment une très grande résistance à l'abrasion en plus d'une dilatation thermique encore plus faible que celle des borosilicates.

Outre les verres produits par l'Homme, il existe plusieurs types de verres naturels. Parmi les verres d'origine volcanique, les obsidiennes sont les plus connues. L'homme préhistorique les a utilisées pour fabriquer des outils tranchants. Elles sont principalement composées de silice, d'alumine et d'oxyde de fer, et sont issues de coulées de lave refroidies rapidement.

Elles sont d'aspect très foncé du fait de la proportion importante en oxyde de fer (de l'ordre de quelques pourcents en masse). Les tachylites, beaucoup plus rares, se forment à la surface des coulées de basalte. Elles contiennent de la silice en moindre proportion, de l'alumine, du calcium, du fer et du magnésium. D'autres verres naturels peuvent être produits dans les déserts de sable par l'apport de chaleur externe. La foudre peut ainsi être à l'origine de verres appelés fulgurites, de même que la chute et l'impact de météorites peuvent produire des impactites. Ces verres sont composés très majoritairement de silice vitreuse.

1.1.2 Elaboration des verres.

Matières premières. A l'exception de la silice qui est facile à trouver et peu chère, les autres oxydes utilisés dans la composition des différents verres précédemment évoqués ont un impact non négligeable sur le coût du verre, ce qui explique en partie pourquoi les teneurs en alcalins du verre sont maintenues basses. Les matières premières sont généralement des produits naturels dont le prix va varier en fonction de la présence d'impuretés pouvant être néfastes pour certaines propriétés du verre produit. La matière première naturelle la plus employée pour les verres sodocalciques est le sable, puisqu'il est composé de 95 à 99% de silice suivant sa pureté. Pour l'apport en calcium, on ajoute généralement du calcaire (CaCO_3) et de la dolomie ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), tandis que le sodium est amené par du carbonate de sodium, et l'alumine par du feldspath. La granulométrie des matières premières est ajustée et l'ensemble des matières premières est bien mélangé à froid pour obtenir un mélange vitrifiable homogène.

De plus en plus de verre de récupération, appelé calcin, est réutilisé comme matière première. Le calcin est d'ailleurs devenu la matière première la plus utilisée en volume devant le sable. L'utilisation de calcin permet, d'une part, de limiter le prélèvement de matières premières dans la nature et donc de valoriser le recyclage et l'image écologique des produits verriers, et d'autre part, le calcin fond plus facilement que le mélange vitrifiable. L'économie d'énergie est de l'ordre de 30% pour l'élaboration du verre. Le calcin a cependant un inconvénient de poids : son inhomogénéité de composition. Un tri est donc requis préalablement à l'enfournement, ce qui rend le calcin plus cher que le mélange vitrifiable. De plus, le calcin ne peut être utilisé pour la production de tous les verres. Certains verres nécessitent par exemple des teneurs en oxyde de fer extrêmement basses, ce qui ne peut être garanti par l'emploi de calcin.

Certaines substances colorantes sont ajoutées aux matières premières usuelles de la fabrication du verre, lorsque la couleur du verre fait partie du cahier des charges. La plupart du temps ces colorants sont en réalité des oxydes amenés à un certain état de valence, et sont généralement présents en très faible quantité. Les oxydes de fer, très communément retrouvés sous forme d'impuretés dans le sable, sont souvent des colorants involontaires de nombreux produits verriers. Certains colorants sont utilisés pour contrebalancer l'effet d'autres colorants involontaires. Le tableau 1.3 regroupe les principaux éléments colorants utilisés dans l'industrie verrière. Le plus souvent, une proportion de colorant inférieure au pourcent en massique sera fortement visible. Cela souligne l'importance du choix des matières premières suivant les impuretés qui y sont présentes et l'application du verre produit. L'importance de l'état d'oxydation du verre est également visible ici, puisque pour un même élément tel que le fer, la forme réduite donnera une couleur bleue tandis que la forme oxydée donnera une couleur jaune. Un état d'oxydation intermédiaire donnera donc une coloration verte. Cette influence de l'état d'oxydation est souvent utilisée dans les procédés pour obtenir la couleur souhaitée en fin de chaîne de production.

Une dernière catégorie de composants peut être ajoutée au mélange vitrifiable : les

Elément	Espèce	Couleur obtenue
Fer	Fe ²⁺ (réduite) Fe ³⁺ (oxydée)	Bleu Jaune
Chrome	Cr ³⁺ Cr ⁶⁺	Vert émeraude Jaune
Manganèse	Mn ²⁺ Mn ³⁺	Incolore Violet
Cobalt	Co ²⁺	Bleu profond
Nickel	Ni ²⁺ dans un verre SiO ₂ –CaO–K ₂ O SiO ₂ –CaO–Li ₂ O SiO ₂ –CaO–Na ₂ O	Violet Jaune Brun
Cuivre	Cu ⁺ Cu ²⁺	Incolore Bleu turquoise

TABLEAU 1.3 – Les éléments permettant la coloration du verre selon leur état de valence.

agents affinants. Leur utilité sera détaillée dans le paragraphe suivant lors de la description de l'étape d'affinage du verre.

Etapes de l'élaboration des verres. L'élaboration du verre peut être divisée en 4 étapes. La première, appelée “fusion” (bien que le verre ne fonde pas au sens thermodynamique), consiste à transformer les matières premières de l'état solide à l'état liquide. Elle se déroule généralement dans une gamme de températures allant d'environ 800 °C à 1300 °C. Lors de la fonte des différents composés, des réactions vont se produire, notamment celle notée sur la figure 1.8 lors de la production d'un verre sodocalcique. Cette réaction va

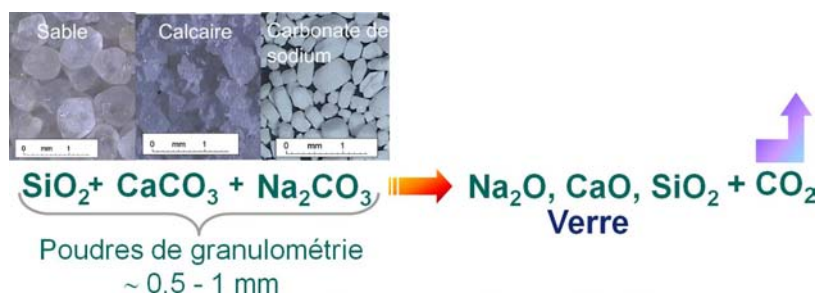


FIGURE 1.8 – Réaction de formation du verre.

provoquer un important dégagement gazeux de CO_2 , puisqu'environ 200 kg de CO_2 sont produits par tonne de verre. Heureusement ce dégagement de CO_2 commence dès 775 °C, alors qu'une grande majorité des matières premières est encore à l'état solide. Cependant, au fur et à mesure que le mélange vitrifiable fond, le CO_2 va se retrouver sous forme de bulles dans un liquide extrêmement visqueux, et ce, du fait de sa faible solubilité dans le verre liquide. De plus, une partie de l'air qui était présent entre les différents grains de matière première va également se retrouver piégée dans le verre fondu. On considère que la fusion est achevée lorsqu'il n'y a plus trace de particules solides dans la phase liquide. Le liquide obtenu est alors rempli de bulles de CO_2 et d'air (cf. figure 1.9), que l'on va chercher à évacuer lors de l'étape d'affinage.

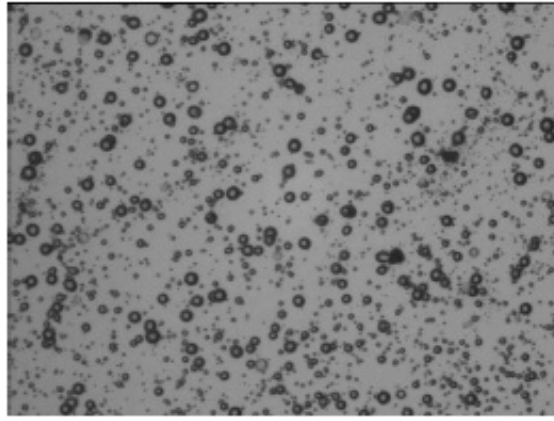


FIGURE 1.9 – Bulles dispersées dans la fonte verrière après fusion des matières premières.

Lors de l'étape d'affinage, l'objectif est d'évacuer de la fonte verrière les 10^8 bulles/m³ de verre présentes dans la fonte. Les diamètres de bulle varient de quelques micromètres à plusieurs millimètres. Du fait de la très forte viscosité de la fonte verrière, qui est de l'ordre de 10 Pa.s à 1450 °C, les bulles les plus petites auraient besoin de plusieurs jours pour remonter une hauteur de verre de l'ordre du mètre. Une telle attente n'est pas envisageable dans un contexte de production industrielle. En considérant une bulle remontant seule dans une fonte verrière au repos, nous avons déterminé sa vitesse terminale d'ascension (voir la section 2.3.1) pour différentes valeurs de température et de diamètre. La figure 1.10 regroupe les résultats obtenus. On remarque sur cette figure que lorsque l'on augmente la température de la fonte de 200 °C, on augmente d'un ordre de grandeur la vitesse d'ascension de la bulle. L'augmentation de température permet effectivement de baisser la viscosité de la fonte. Ceci explique que l'étape d'affinage se fait à haute température, entre 1300 et 1500 °C. On ne peut néanmoins pas monter la température au-delà de ces températures, aussi bien d'un point de vue énergétique que d'un point de vue structurel, puisque les matériaux réfractaires contenant la fonte verrière ne peuvent supporter de trop grandes températures.

Un autre moyen d'accélérer l'évacuation des bulles est de jouer sur leur taille. En effet, une augmentation d'un ordre de grandeur du diamètre de bulle va induire une augmentation de deux ordres de grandeur de la vitesse d'ascension de celle-ci. L'augmentation de la taille de bulle semble donc un moyen bien plus efficace et intéressant pour affiner le verre. Intervenir sur la taille de bulle revient à intervenir sur le transfert de matière entre les bulles et la fonte verrière. C'est dans cette optique que des agents "affinants" sont ajoutés. Ces affinants vont fournir lors de leurs réactions avec la fonte, soit des gaz très peu solubles dans le verre fondu qui vont gonfler les bulles déjà existantes et ainsi accélérer leur remontée, soit des espèces qui vont consommer les gaz contenus dans les bulles et ainsi les faire purement et simplement disparaître. Les agents affinants agissent le plus souvent par l'intermédiaire de réactions d'oxydoréduction. L'affinant le plus employé dans le cas de verres sodocalciques est le sulfate, amené sous forme de sulfate de sodium (Na_2SO_4), qui va accroître la taille des bulles par apport de SO_2 et de O_2 gazeux. D'autres éléments se révèlent être de bons affinants, tels que l'arsenic, l'antimoine ou le cérium, mais leur utilisation a été très fortement réduite pour des raisons d'hygiène. Précisons dès à présent que les divers phénomènes se déroulant durant cette étape d'affinage seront au coeur de la problématique de cette Thèse.

L'étape d'homogénéisation tend à rendre le verre fondu le moins hétérogène possible, aussi bien du point de vue chimique que thermique. Cette homogénéisation s'effectue le plus souvent grâce à la convection naturelle qui se met en place dans le four de fusion du

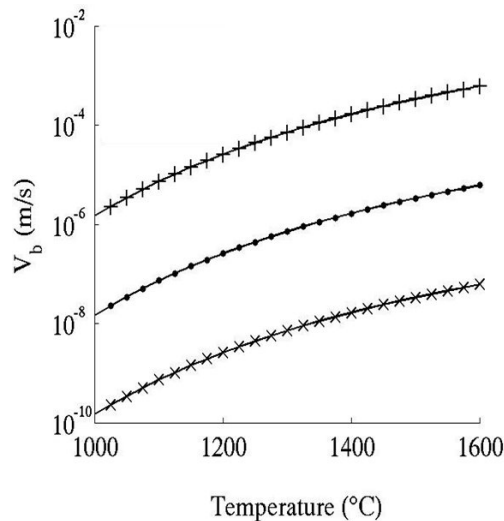


FIGURE 1.10 – Evolution de la vitesse terminale d’ascension d’une bulle isolée plongée dans la fonte verrière, selon la température de la fonte et son diamètre : – × – diamètre de $10\mu\text{m}$, – • – diamètre de $100\mu\text{m}$, et – + – diamètre de 1 mm .

fait des forts gradients de température entre la zone d’enfournement des matières premières et les zones du bain de verre situées au niveau des dispositifs de chauffe. Comme pour la plupart des liquides, la masse volumique du verre diminue avec la température, ce qui va provoquer de grandes recirculations dans le bain entre zones froides et zones chaudes (cf. figure 1.11). Une homogénéisation mécanique peut néanmoins être mise en place, soit par bullage volontaire de grosses bulles d’azote, soit par l’action d’agitateurs mécaniques.

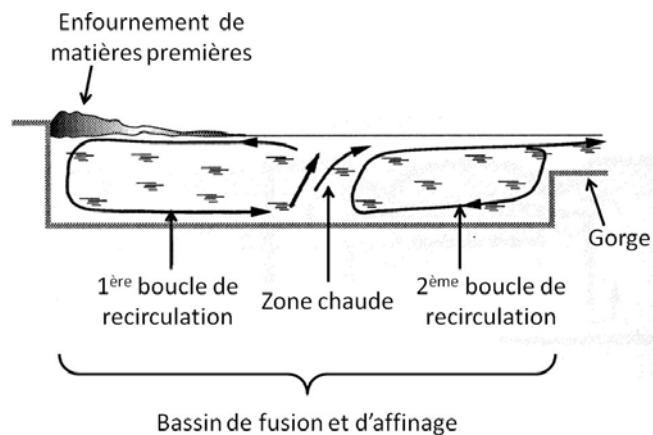


FIGURE 1.11 – Schéma des principales boucles de recirculation dans le bassin de fusion et d’affinage.

Une fois le verre débarrassé de toute bulle et correctement homogénéisé, l’opération de mise en forme peut avoir lieu. La viscosité du liquide doit alors être au moins dix fois plus élevée que pendant l’affinage, ce qui implique un refroidissement à une température d’environ 1000 °C correspondant à l’étape de conditionnement thermique.

Les fours verriers actuels. Les procédés de fabrication du verre ont beaucoup évolué au cours des siècles, notamment au cours du XX^{ème} siècle, où les fours à coulée continue se sont imposés. La différence entre les divers types de four à coulée continue se situe au niveau de

la méthode de chauffage du bain de verre. Certains utilisent des brûleurs (les fours dits “à flammes”), et d’autres utilisent l’électricité pour chauffer la fonte verrière par effet Joule.

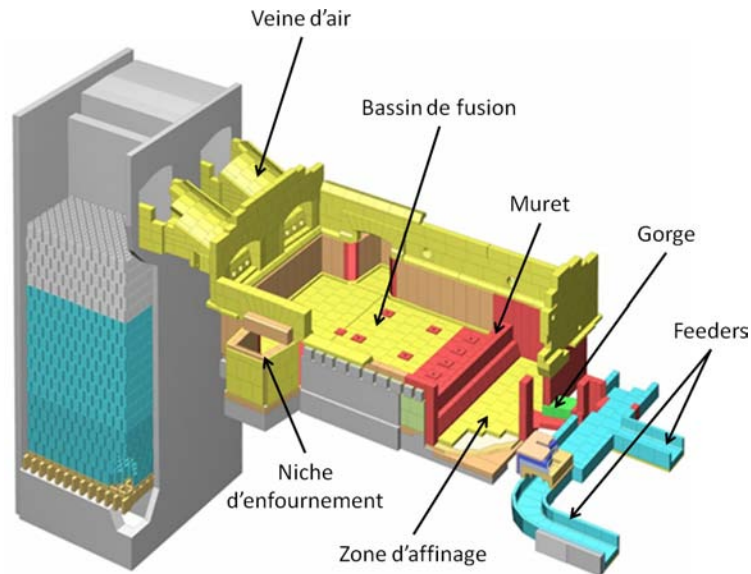


FIGURE 1.12 – Schéma d’un four “à boucle” permettant la production de verre creux (bouteilles, flacons...) ou de fibres de verres.

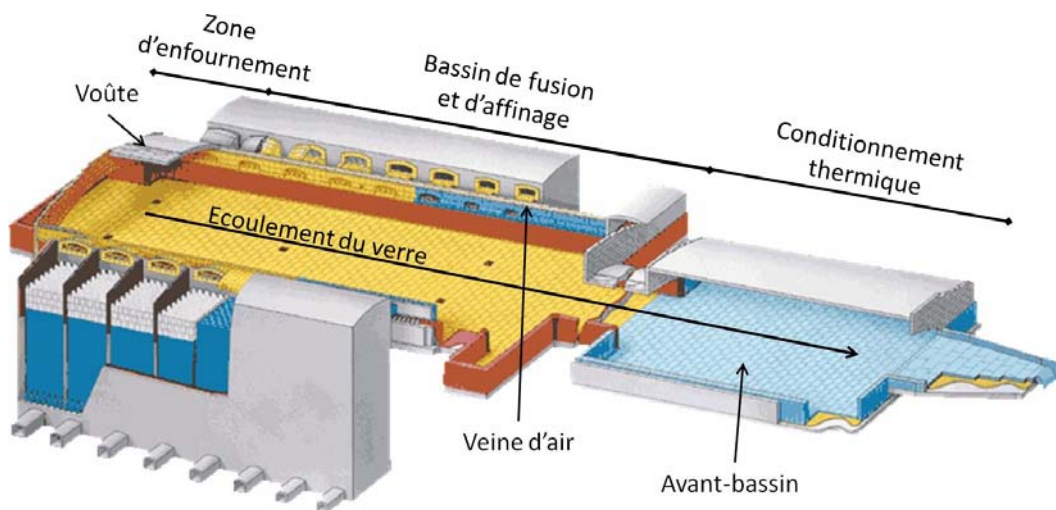


FIGURE 1.13 – Schéma d’un four “Float” permettant la production de verre plat.

• **Les Fours à flammes.** Un premier type de four à flammes est le four à boucle, représenté sur la figure 1.12. On peut y voir une veine d’air, d’où se développent les flammes servant au chauffage du bain de verre, tandis que le conduit jumeau sert à la récupération des gaz brûlés. Cette récupération permet de préchauffer l’air envoyé dans le brûleur et d’augmenter notablement le rendement énergétique du four. La trajectoire suivie par les flammes puis par les gaz brûlés, reliant un conduit à l’autre par une boucle, explique le nom donné à ce type de four. Ces fours sont principalement utilisés pour fabriquer le verre creux, mais le fait qu’ils soient complètement clos permet de les utiliser pour la fabrication de verres spéciaux, les émanations du bain de verre pouvant être traitées en aval. La production moyenne de ce type de four va de 200 à 600 tonnes de verre par jour, et la puissance de

chauffe est de l'ordre de 5 à 15 MW. Le bain de verre est généralement d'une hauteur d'un mètre, d'une longueur allant de 10 à 15 mètres et d'une largeur variant de 7 à 10 mètres, soit une surface libre de verre de 70 à 150 m².

Un deuxième type de four, très répandu et dédié à la production de verre plat, est le four float (cf. figure 1.13). Les brûleurs sont cette fois-ci répartis des deux côtés et sur toute la longueur du bain de verre (cf. figure 1.14). Un système de récupération de la chaleur des gaz brûlés est également utilisé, dans un souci d'augmentation du rendement énergétique. Les dimensions sont plus étendues, puisque pour une même hauteur de bain de verre, sa largeur est de l'ordre de 10 mètres et sa longueur est cette fois de l'ordre de 20 mètres, soit une surface libre de verre de 200 jusqu'à 400 m² environ. Cela implique une puissance de chauffe également plus importante : de 25 à 50 MW. De tels fours permettent de produire de 500 à 1000 tonnes de verre par jour.



FIGURE 1.14 – À gauche : intérieur d'un four float éteint avant reconstruction ; à droite : intérieur d'un four float en fonctionnement.

• **Les Fours électriques.** Les fours électriques peuvent être utilisés pour la production de tous les types de verre. Leur principe s'appuie sur la conductivité électrique du verre lorsque celui-ci est à l'état liquide. Cette conductivité est principalement due à la présence de cations modificateurs de réseau, dont la mobilité augmente avec la température. Des électrodes en molybdène sont placées directement dans le bain de verre, et un fort courant électrique y est imposé. L'effet Joule induit par le courant électrique dans le verre va permettre de le chauffer. Comme représenté sur la figure 1.15, le mélange vitrifiable est déversé sur le bain de verre, formant ainsi une croûte isolante de 10 à 40 centimètres d'épaisseur. Cette croûte est présente sur l'ensemble du bain de verre. Le fait de chauffer directement le verre, et d'avoir une "croûte" isolant le bain de verre (et donc minimisant les pertes thermiques), assurent un excellent rendement énergétique (1 kWh par kg de verre produit, contre 1,3 à 1,7 kWh par kg de verre pour les fours à flammes). Le coût de l'énergie électrique est cependant pénalisant.

1.1.3 Les méthodes classiques de formage.

Le verre plat. Le mode de fabrication de verre plat le plus utilisé actuellement dans le monde a été inventé dans les années 1960 par Pilkington et est appelé le procédé "Float". En sortie du bassin de fusion et affinage, le verre est coulé dans un deuxième bassin, appelé "bain float", contenant de l'étain en fusion de grande pureté. Le fait de couler le verre sur

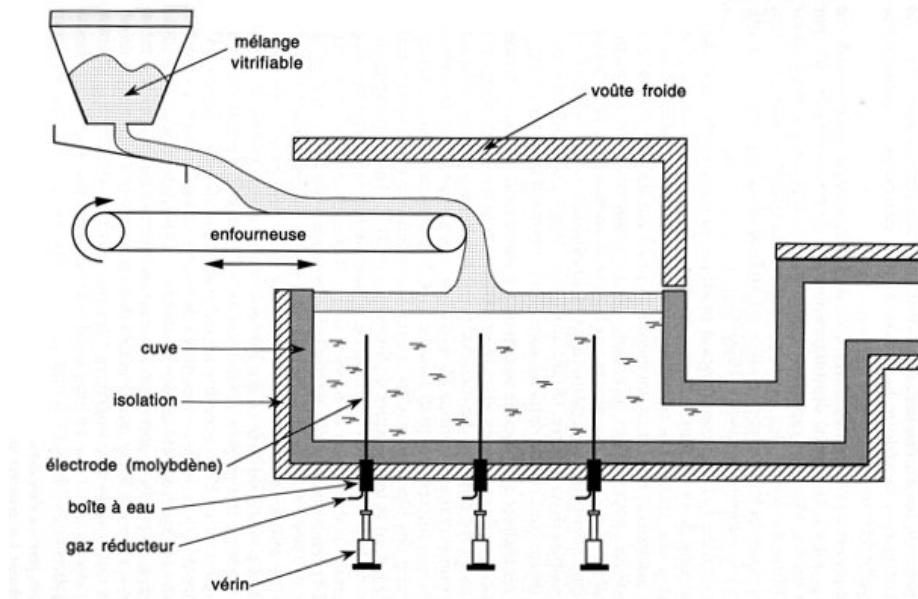


FIGURE 1.15 – Schéma d'un four électrique permettant la production de verre [5].

l'étain permet d'obtenir des plaques de verre dont les 2 faces ne nécessitent aucun polissage mécanique, très coûteux et chronophage. Le polissage est alors dû, pour la face supérieure, à l'action du feu et pour la face inférieure, au contact verre/métal en fusion. L'étain a été choisi car le liquide sur lequel est coulé le verre devait regrouper quatre propriétés essentielles pour cette partie du procédé :

- rester à l'état liquide à la température de formage (environ 1100 °C) comme à la température de sortie de four (environ 600 °C),
- être plus lourd que le verre, dont la masse volumique est supérieure à 2500 kg/m³ pour cette plage de températures,
- avoir une pression de vapeur faible à la température de formage, pour éviter la formation de bulles à l'interface étain/verre,
- avoir une très faible réactivité chimique avec le verre, pour ne pas en modifier les propriétés.

Le verre étant moins dense que l'étain, il "flotte" sur celui-ci et forme un ruban dont l'épaisseur naturelle est de l'ordre de 6 mm. Des dispositifs annexes permettent de limiter ou d'accélérer l'étalement de ce ruban de verre afin d'en maîtriser l'épaisseur et le parallélisme des faces. A la sortie du bain d'étain, le verre est à une température de l'ordre de 620 °C. Il est alors suffisamment rigide pour être transporté sur des rouleaux et introduit en continu dans un tunnel de re-cuisson appelé "étenderie" dans laquelle sa température s'abaisse progressivement vers 250 °C (cf. figure 1.16). Pendant ce refroidissement lent le verre a été libéré de toutes les contraintes internes qui empêcheraient son exploitation future. Le verre est ensuite découpé automatiquement en panneaux de 6 × 3 m². Ceux-ci sont manipulés à l'aide de ventouses vers l'aire de stockage et expédiés à l'aide de véhicules spéciaux.

Le verre creux. Les différentes méthodes de formage du verre creux ont en commun de devoir fournir une production homogène et de refroidir le verre suffisamment pour que celui-ci conserve sa forme, quelles que soient les manipulations ultérieures.

La forme de l'objet que l'on souhaite obtenir en bout de chaîne va déterminer quel procédé utiliser. En effet, lorsque la forme est évasée, comme pour certains verres à boire, on applique un procédé de simple pressage du verre. En revanche la production de bouteilles



FIGURE 1.16 – A gauche : sortie du bain d’étain à environ 600 °C (le verre s’écoule de la droite vers la gauche) ; à droite : sortie d’une ligne de production de verre plat.

va nécessiter l’emploi d’une méthode dite de “soufflé-soufflé”. Cette méthode commence par le chargement d’une petite quantité fixée de verre dans un premier moule, dit moule ébaucheur. Ce moule est en position retournée (le goulot de la bouteille est situé en bas et le fond de bouteille en haut). Le moule est refermé, puis de l’air comprimé est injecté par le haut, ce qui pousse le verre vers le bas et assure un bon remplissage du moule au niveau du goulot. Ensuite de l’air est à nouveau injecté, cette fois-ci par le bas, de manière à créer une grosse bulle d’air qui va plaquer le verre, alors pâteux, sur les parois du moule. On a alors une ébauche de bouteille, que l’on va transférer vers un autre moule, dit moule finisseur. Lors du transfert, l’ébauche de bouteille est retournée (goulot en haut et fond en bas), est réchauffée et s’allonge alors sous l’effet de son propre poids. Une fois l’ébauche arrivée dans le moule finisseur, on réinjecte une dernière fois de l’air par le goulot pour lui donner sa forme définitive, puis on l’extraît du moule et on la refroidit avant de l’envoyer en recuisson (cf. figure 1.17). Quelle que soit la forme souhaitée du verre creux, les techniques utilisées sont une combinaison des techniques de pressage, soufflage et étirage par gravité.



FIGURE 1.17 – A gauche : sortie d’une ligne de production de bouteilles ; à droite : production de fibres de verre.

La fibre de verre. Le verre en fusion sortant du bassin de fusion et d'affinage est amené dans un avant-bassin ayant pour seul but de le refroidir un peu. Le verre, qui est alors à une température de 1250 °C, est ensuite envoyé vers une “filière” en platine, percée de trous de 1 à 2 mm de diamètre. Les gouttes de verre ainsi obtenues sont étirées à grande vitesse pour les transformer en filaments minuscules, de 5 à 13 μm de diamètre (cf. figure 1.17). Il faut cependant relier entre eux ces filaments de verre, tout en les étirant par un étirage mécanique pour produire un fil de verre. Cette façon de procéder est d'ailleurs assez proche de la filature textile. Dès qu'il est constitué, le fil s'enroule très rapidement autour d'une broche : c'est l'opération de bobinage. Cependant, l'effet mécanique de l'étirage et du bobinage n'est pas suffisant pour rassembler durablement les filaments en un fil ou en un ruban de fibres, car le verre est trop lisse pour s'agglomérer. De plus, il est sensible aux frottements, à l'abrasion et à l'électricité statique. Or de tels phénomènes risquent d'altérer les fils de verre lorsqu'on procédera au tissage ou aux transformations ultérieures. C'est pourquoi les filaments reçoivent un revêtement de surface protecteur, appelé l'ensimage, qui a plusieurs fonctions. Il permet d'une part d'agglomérer entre eux les filaments d'un même fil, tout en les revêtant d'une pellicule lubrifiante, et d'autre part de favoriser la liaison entre le verre et les résines synthétiques dans la fabrication du plastique armé. Cet ensimage est déposé par passage de la nappe de filaments sur un organe ensimeur placé entre la filière et la broche sur laquelle s'enroule le fil. Après tissage et pour satisfaire à des exigences particulières, on pourra être amené, dans certains cas, à procéder au désensimage. Cette opération est toutefois délicate et coûteuse, d'où la recherche constante de nouveaux produits capables d'assurer la liaison des filaments entre eux, puis les opérations de tissage, mais sans gêner ensuite l'adhérence entre les fibres de verre et les matières plastiques.

Pour aller plus loin dans la connaissance du verre et des procédés industriels, la lecture des livres [78], [5] et du chapitre 1 de [66] est recommandée.

1.2 Mesures des paramètres physiques du verre.

Cette section est consacrée à une étude bibliographique des différentes techniques utilisées pour mesurer des paramètres physiques et chimiques caractéristiques du verre, tels que les solubilités, les coefficients de diffusion, ou encore les constantes d'équilibre des réactions se déroulant dans la fonte verrière. Les mesures sont le plus souvent indirectes du fait de la haute température du bain de verre, à laquelle peu de matériaux résistent, et à la simultanéité de plusieurs phénomènes.

1.2.1 La solubilité.

Lorsque l'on souhaite étudier les transferts ayant lieu entre des bulles de gaz et une phase liquide, il est fondamental de savoir dans quelles proportions, sous quelles conditions et suivant quels mécanismes les molécules des différents gaz composant les bulles peuvent passer de la phase gazeuse à la phase liquide, et *vice versa*.

La solubilité d'un gaz dans un liquide donné est définie comme la concentration d'équilibre de gaz dissous dans ce liquide, à une pression et une température données. La solubilité des gaz dans la fonte verrière dépend de la température, de la composition et des pressions partielles. La dissolution de gaz dans les liquides semble résulter du développement de deux processus différents : la solubilité chimique et la solubilité physique. Le premier processus correspond au cas où des réactions chimiques ont lieu lors de la dissolution, ce qui va impliquer une interaction très forte entre la solution et le gaz dissous. Les interactions seront

beaucoup plus faibles pour le deuxième processus, car uniquement dues aux forces de Van der Waals (cf. chapitre 13 de [66]).

La solubilité physique sous-entend que les molécules du gaz ne réagissent pas avec le liquide dans lequel le gaz se dissout : les molécules vont simplement occuper les trous de la structure du liquide. Les verres fondus ont d'ailleurs une certaine distribution de vides, qui va donc déterminer la quantité de gaz dissous pouvant être “accueillie” au sein du liquide. De plus les gaz avec les molécules les plus grosses auront plus de difficultés à se dissoudre, puisque leur dissolution nécessitera la présence de plus grands “trous” dans la structure du liquide. La loi de Henry décrit l'équilibre entre une phase gazeuse et un solvant inerte chimiquement, dans le cadre des solutions diluées [75] :

$$C_j = L_j P_j \quad (1.1)$$

avec C_j la concentration de l'espèce j dans la phase liquide, L_j le coefficient de solubilité, et P_j la pression partielle du gaz j dans la phase gazeuse. La concentration d'un gaz dissous physiquement dépendra donc de la pression de la phase gazeuse, de la taille des molécules du gaz, du nombre et de la taille des “trous” libres de la phase liquide, et enfin de la température.

Les quantités de gaz émis par le verre, lorsqu'il est chauffé à très haute température, ne sont cependant pas compatibles avec les valeurs assez basses de solubilité physique. Le volume dégagé peut alors être 1000 à 10 000 fois supérieur à ce que le verre peut absorber du fait de la seule solubilité physique [75]. Ceci nous amène donc à considérer un autre mécanisme : la solubilité chimique. Une réaction chimique d'oxydoréduction (O_2 , N_2) ou acidobasique (H_2O , CO_2 , SO_3) a donc lieu, tendant à atteindre l'équilibre entre les formes moléculaires (phase gazeuse) et ioniques (phase liquide) des constituants du gaz considéré [75].

Les coefficients de solubilité sont le plus souvent déterminés soit par saturation du liquide, soit par l'utilisation d'une technique de perméation par membrane. Dans le cas du verre fondu, c'est la méthode par saturation du verre qui est la plus utilisée, et elle se divise en trois étapes : (i) la saturation de la fonte, (ii) l'extraction du gaz et (iii) l'analyse du gaz. La saturation du verre est obtenue en maintenant le verre à une température donnée en contact avec une phase gazeuse contrôlée durant une période suffisamment longue pour atteindre l'équilibre. Le verre est alors refroidi brutalement, toujours sous atmosphère contrôlée. L'extraction du gaz peut ensuite se faire de différentes manières. L'extraction à chaud sous vide en est une, pour laquelle les échantillons de verre sont placés sous vide à des températures supérieures à 1300 °C. Les gaz dissous relargués lors de cette étape sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse ou par spectrométrie de masse. Une autre manière d'extraire les gaz dissous est d'utiliser un balayage de gaz inerte à chaud, qui est ensuite acheminé vers les appareils d'analyse. Il existe également des techniques de mesure à froid. Ainsi la teneur en eau peut être mesurée par spectroscopie infrarouge, car les bandes d'absorption correspondant à l'eau sont connues.

Les solubilités mesurées pour chaque composé sont fonction de la température et suivent une loi de type Arrhénius. Pour les valeurs des solubilités utilisées dans notre cas, se reporter à l'Annexe H.

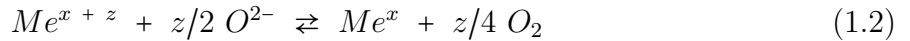
1.2.2 Les constantes d'équilibre.

Lors de la description de l'étape d'affinage, il a été mentionné l'implication de réactions chimiques dans le processus de croissance des bulles ou au contraire dans le processus de

disparition des bulles présentes après la fusion des matières premières. La détermination des constantes d'équilibre de ces réactions est donc très importante pour une prise en compte réaliste des réactions dans les transferts de matière.

Les réactions d'oxydoréduction se déroulant dans le verre liquide sont le fait d'éléments polyvalents, le plus souvent des impuretés. Ils ont la plupart du temps deux états d'oxydation différents, et de nombreuses propriétés du verre, à l'état liquide comme à l'état solide, vont dépendre du type, de la concentration et du rapport rédox des éléments polyvalents présents. Le rapport rédox d'un élément polyvalent donné va dépendre de l'activité de l'oxygène présent dans le verre, mais également de la composition de la fonte verrière.

Il est généralement accepté qu'à haute température les éléments polyvalents sont à l'équilibre avec l'oxygène physiquement dissous dans la fonte verrière. Cet équilibre est décrit par la constante d'équilibre $K_{eq\ Me}$ pour la réaction d'oxydoréduction de l'élément Me (cf. chapitre 3 de [66]) :



La concentration en O^{2-} étant largement supérieure à celles des autres espèces mises en jeu dans ces réactions, elle est communément considérée constante. C'est pourquoi la constante d'équilibre est généralement présentée sous sa forme réduite, sans le terme $[O^{2-}]^{z/2}$:

$$K_{eq\ Me} = K'_{eq\ Me} [O^{2-}]^{z/2} = \frac{[Me^x] a_{O_2}^{z/4}}{[Me^{x+z}]} \quad (1.3)$$

On peut remonter à la constante d'équilibre d'un couple d'oxydoréduction lorsque l'on connaît le potentiel électrochimique standard E_0 de ce couple rédox. En effet, l'enthalpie libre standard ΔG^0 peut être calculée de la manière suivante :

$$\Delta G^0 = -z F E_0 \quad (1.4)$$

avec : z le nombre d'électrons transférés, et F la constante de Faraday ($F \simeq 96500$ C/mol).

Or la constante d'équilibre est également reliée à l'enthalpie libre standard de la réaction rédox par l'équation :

$$\Delta G^0 = -R_g T \ln(K_{eq}) \quad (1.5)$$

Une mesure du potentiel rédox standard permettrait donc d'obtenir la constante d'équilibre de la réaction rédox considérée.

La mesure par électrochimie est une méthode de mesure à chaud, et en particulier la voltammétrie (cf. chapitre 3 de [66]) est actuellement la mesure électrochimique la plus utilisée. Elle permet d'obtenir des courbes de courant-potential montrant des maxima et des minima, et c'est à partir de ces pics que les potentiels standards du couple rédox sont calculés. Les mesures voltamétriques nécessitent une certaine conductivité du verre fondu, ce qui n'est pas le cas de la silice pure. Les mesures sont effectuées en insérant trois électrodes dans la fonte. L'électrode de travail est le plus souvent un fil de platine et la contre-électrode une plaque du même métal. La troisième électrode, l'électrode de référence, est le plus souvent constituée de zircone et étalonnée avec un gaz de référence qui peut être de l'air ou de l'oxygène. Un potentiostat est connecté entre les trois électrodes, permettant d'imposer un potentiel donné entre l'électrode de travail et celle de référence, tout en mesurant le courant en résultant entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Comme la conductivité électrique du verre liquide dépend de la viscosité de celui-ci et donc de sa température, un thermocouple est également installé pour mesurer précisément la température à laquelle les potentiels sont eux-même mesurés. Le schéma du dispositif est représenté sur la figure 1.18. Si le gaz de référence est l'air, l'activité de l'oxygène de la fonte verrière peut être déduite de

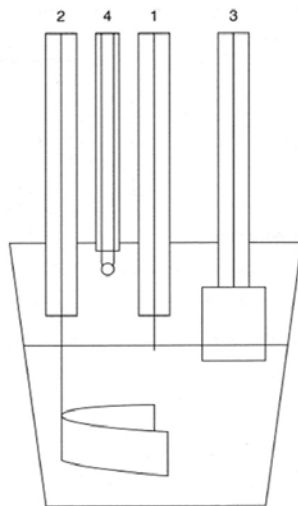


FIGURE 1.18 – Schéma de la cellule électrochimique utilisée pour les mesures de voltammétrie dans la fonte verrière ; 1 : l’électrode de travail, 2 : la contre-électrode, 3 : l’électrode de référence, et 4 : le thermocouple [66].

la mesure de potentiel E entre l’électrode de référence et la contre-électrode, par l’équation suivante :

$$E = \frac{R_g T}{4 F} \ln(a_{O_2} / 0,21 \text{ bar}) \quad (1.6)$$

Une mesure des constantes d’équilibre peut également être effectuée à froid. Le verre est alors préalablement équilibré par bullage d’oxygène. Connaissant la pression partielle d’oxygène d’équilibre (bulles pures d’oxygène ou bulles d’air), et les mesures chimiques des différentes espèces étant effectuées à froid, les constantes d’équilibre peuvent alors calculées. L’hypothèse fondamentale de ce procédé de mesure est que le rapport rédox des couples étudiés est supposé constant au cours du refroidissement [52].

Si l’on arrive assez facilement à déterminer les constantes d’équilibre, il en est tout autrement des cinétiques de réactions, bien que l’on considère usuellement que les réactions de la fonte verrière soient extrêmement rapides devant le phénomène de diffusion [70],[71].

1.2.3 La diffusion massique.

Le phénomène de diffusion.

Les phénomènes de diffusion sont au cœur des transferts de matière durant l’étape d’affinage, et leur connaissance et maîtrise sont importantes lorsque l’on souhaite contrôler certaines propriétés du verre.

Définition. La diffusion correspond au mouvement relatif des espèces en présence. Dans un liquide standard, on observera alors un mouvement collectif de tous les éléments le constituant d’un bout à l’autre du domaine. Pour les verres, qui sont des liquides beaucoup plus visqueux, on pourra se représenter la diffusion d’atomes par des sauts d’atomes d’un site à l’autre du réseau formé par les SiO_2 . Pour mesurer ces mouvements, on distingue habituellement deux types de diffusion : l’autodiffusion et la diffusion chimique.

L’autodiffusion représente le mouvement aléatoire d’espèces de la fonte. Le terme “aléatoire” signifie que ni un flux d’espèces, ni un gradient de potentiel chimique ne sont à l’origine de cette migration. Ce phénomène se produit de manière continue mais ne peut pas être mesuré simplement. Une des méthodes de mesure des coefficients d’autodiffusion

est le traçage isotopique : un équilibre est établi entre le matériau et une phase gazeuse enrichie en un isotope d'une espèce contenue dans le matériau. La diffusion mesurée du traceur correspond à l'autodiffusion de l'espèce marquée isotopiquement. Le traçage isotopique est un moyen d'obtenir des informations structurales. La diffusion chimique mesure la migration des espèces en réponse à un gradient de potentiel chimique ou à un gradient de concentration. La diffusion d'une espèce est caractérisée par un coefficient de diffusion, ou diffusivité.

Equations décrivant la diffusion. Il existe plusieurs approches reliant le mouvement d'autodiffusion d'une particule aux propriétés physico-chimiques du liquide dans lequel elle se déplace :

- L'approche statistique fondée sur le libre parcours moyen de la particule. Chaque saut est déterminé par les interactions de cette particule avec les particules environnantes. Cette approche fournit la relation suivante :

$$D^a = \frac{n_s \lambda_{lpm}^2}{2 \tau_s} \quad (1.7)$$

avec τ_s le temps nécessaire par saut (s), λ_{lpm} le libre parcours moyen de la particule, correspondant à la longueur des sauts (m), D^a le coefficient d'autodiffusion (m^2/s), et n_s le nombre de sauts.

- Le modèle de Stokes-Einstein, s'appliquant aux particules non chargées et pour de grandes sphères mobiles dans un fluide à faible viscosité. Cette approche prenant en compte les frictions entre le fluide et les particules nous donne la relation suivante [8] :

$$D^a = \frac{k_B T}{6 \pi r \eta_f} \quad (1.8)$$

avec r le rayon de la particule diffusante supposée sphérique (m), η_f la viscosité du fluide (Pa.s), k_B la constante de Boltzmann, et T la température absolue (K).

- Le modèle d'Eyring, applicable aux particules chargées et basée sur l'équation d'Eyring, considère que c'est la température qui contrôle l'autodiffusion, et permet d'obtenir l'expression suivante :

$$D^a = \frac{k_B T}{\lambda_m \eta_f} \quad (1.9)$$

avec η_f la viscosité du fluide (Pa.s), k_B la constante de Boltzmann, λ_m la longueur moyenne du saut diffusif (m), et T la température absolue (K)

Les modèles d'Eyring et de Stokes-Einstein permettent de déterminer des coefficients d'autodiffusion à partir des propriétés du fluide. Ces approches ne sont cependant pas valables dans un milieu tel que la fonte verrière, ce qui implique des expérimentations diverses pour obtenir les coefficients d'autodiffusion des différentes espèces présentes dans le bain de verre.

Lorsqu'un seul composant présente un gradient de potentiel chimique ou de concentration, ou lorsque les diffusivités de toutes les espèces diffusantes sont découplées, sa diffusion chimique est décrite par les lois de Fick [17]. La première loi de Fick énonce que le flux d'une particule j diffusante (\mathbf{J}_j en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) à travers une surface plane d'aire unité en une unité de temps est proportionnel au gradient de concentration normal à cette surface, et s'écrit donc :

$$\mathbf{J}_j = -D_j \nabla C_j \quad (1.10)$$

avec D_j le coefficient de diffusion (m^2/s) et C_j la concentration molaire de l'espèce diffusante. Cette équation liant la concentration au flux est la base des études de diffusion. Toutefois, la première loi de Fick n'est pas explicite concernant l'évolution temporelle de la concentration en un point donné, contrairement à la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_j = D_j \nabla^2 C_j \quad (1.11)$$

Les lois de Fick postulent que les coefficients de diffusion sont indépendants de la composition, du temps et de la direction de la diffusion. A quelques exceptions près (échelle de temps très petite, structure du solvant changeante), les lois de Fick sont bien adaptées à la diffusion dans les fontes silicatées.

Dans un système multicomposant, plusieurs gradients de concentration associés à autant de constituants peuvent exister en un temps donné. Ceux-ci peuvent conduire à des flux simultanés qui peuvent interférer entre eux. Les comportements diffusifs dans un système multicomposant s'avèrent plus complexes. Comme la diffusion de chacun des éléments est influencée par celle des autres, Onsager a suggéré une modification des lois de Fick [57]. Ces lois phénoménologiques postulent que le flux d'un composant dépend linéairement de son propre gradient mais aussi de ceux des autres éléments. Ceci conduit donc à une formulation du flux à partir de combinaisons linéaires.

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= -D_{11} \nabla C_1 - D_{12} \nabla C_2 - \dots - D_{1n} \nabla C_n \\ \mathbf{J}_2 &= -D_{21} \nabla C_1 - D_{22} \nabla C_2 - \dots - D_{2n} \nabla C_n \\ &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \\ \mathbf{J}_n &= -D_{n1} \nabla C_1 - D_{n2} \nabla C_2 - \dots - D_{nn} \nabla C_n \\ 0 &= V_1 \mathbf{J}_1 + V_2 \mathbf{J}_2 + \dots + V_n \mathbf{J}_n \end{aligned}$$

avec \mathbf{J}_j le flux de l'élément j , C_j la concentration de l'élément j , D_{ij} les coefficients d'interdiffusion entre l'élément j et les $n-1$ autres éléments diffusifs, dans un système avec n éléments diffusifs, et V_j le volume attribué à une particule de l'élément j . Ces relations de Fick-Onsager fournissent un bon aperçu des processus de diffusion macroscopiques.

Dans le cas des verres, Cooper [15] a établi un modèle d'interdiffusion, mais ces phénomènes d'interdiffusion ne sont observés que lorsque les espèces sont en concentrations importantes. Dans les configurations que nous allons étudier dans la suite de cette Thèse, les espèces considérées seront l'oxygène, le fer (sous la forme de Fe^{2+} et Fe^{3+}) et le sulfate (sous la forme de SO_2 et SO_4^{2-}). Le verre que nous considérerons contiendra moins de 0,1% de fer total et moins de 0,5% de sulfate total en masse. Nous nous plaçons donc dans une configuration de forte dilution des espèces diffusantes, ce qui rend la prise en compte du phénomène d'interdiffusion inutile, d'après Cussler [17].

Evolution des diffusivités. Quelle que soit la complexité du système étudié, le type de mesure ou l'espèce mobile, les phénomènes diffusifs s'illustrent par des comportements caractéristiques comme la dépendance vis à vis de la température ou le lien diffusion-viscosité. Généralement la diffusion varie avec la température suivant une loi d'Arrhénius. Les coefficients de diffusion varient de façon exponentielle avec l'inverse de la température :

$$D_j(T) = A_0^j \exp(-E_a^j / (R_g T)) \quad (1.12)$$

avec $D_j(T)$ le coefficient de diffusion à la température T (m^2/s), E_a^j l'énergie d'activation d'Arrhénius (kJ), R_g la constante des gaz parfaits, et A_0^j une constante, pour l'espèce j .

Plus la température croît, plus les coefficients de diffusion augmentent, signifiant ainsi que la diffusion devient de plus en plus facile. Dans une loi d'Arrhénius, l'énergie d'activation représente l'énergie nécessaire au processus diffusif, *i.e.* à la réalisation des sauts diffusifs. Ceci peut impliquer la rupture de liaisons, la rotation d'unités silicatées et/ou les mouvements ioniques. La constante A_0^j représente quant à elle le nombre de chemins disponibles pour le mécanisme diffusionnel.

La dépendance de la diffusion vis-à-vis de la pression a également été étudiée (notamment par Dunn [27]). Comme la température, elle suit une loi d'Arrhénius. Cette étude de l'influence de la pression est utile pour mieux comprendre les structures de verres naturels formés en profondeur à haute pression, mais présente un intérêt plus limité pour l'industrie verrière, car il n'est pas vraiment envisageable de jouer sur la pression dans les fours industriels actuels.

Des comparaisons entre coefficients de diffusion, énergies d'activation E_a^j , et A_0^j pour diverses compositions peuvent permettre d'en déduire des informations relatives aux mécanismes responsables de la diffusion, notamment à travers l'établissement de lois de compensation. Winchell a observé que A_0^j et E_a^j étaient proportionnels pour la plupart des espèces diffusantes j et a montré que les diffusivités ioniques dans les silicates devenaient similaires vers 1500 °C pour une composition donnée [86]. La représentation de A_0^j en fonction de E_a^j est nommée loi de compensation. D'une espèce à l'autre ou suivant la composition, les lois de compensations, en particulier leurs pentes, peuvent varier de façon importante. Malgré le fait qu'elles soient quelques fois contestées, les lois de compensation peuvent être considérées comme étant un moyen de comparer les données entre elles et d'identifier des mécanismes impliqués dans les processus diffusionnels.

Mesures des diffusivités des éléments polyvalents.

Dans le but de modéliser les transferts de matière se déroulant dans la fonte verrière, il est nécessaire d'avoir accès à des données fondamentales telles que les coefficients de diffusion des différentes espèces en jeu. Le verre fondu n'étant pas un milieu aisément accessible et chaque espèce présente étant difficilement isolable, il n'est pas si facile d'obtenir des valeurs de diffusivité massique.

Nous avons vu dans la section précédente que les constantes d'équilibre thermodynamique pouvaient être mesurées grâce à la voltammétrie, par étude des pics de potentiels rédox. De même, avec la voltammétrie par ondes carrées [71] (pour laquelle des impulsions de potentiel variant dans le temps sont imposées au domaine de mesure), on peut calculer les coefficients d'autodiffusion par étude des pics de courant, en utilisant la relation suivante (cf. chapitre 3 de [66]) :

$$I_p = D^{1/2} \Delta E \Delta t^{1/2} z^2 C_0 A \quad (1.13)$$

avec : I_p , la valeur du pic de courant ; D , le coefficient d'autodiffusion ; ΔE , l'amplitude de l'impulsion ; Δt , la durée de l'impulsion ; z , le nombre d'électrons transférés ; C_0 , la concentration totale de l'élément polyvalent dans le bain de verre et A une constante égale à $0,31 F^2/RT$. On retrouve une loi de type Arrhénius pour la dépendance des coefficients d'autodiffusion vis-à-vis de la température [11].

Concernant l'autodiffusion du fer, il a été observé expérimentalement qu'une augmentation de la teneur en Na_2O ou encore une diminution de la viscosité de la fonte entraînait une augmentation des coefficients d'autodiffusion du fer. La valeur de la diffusivité du fer

habituellement utilisée dans les verres sodocalciques est celle mesurée par voltammétrie par Rüssel, et donnée dans son article [70] : $D_{Fe} = 1,07 \cdot 10^{-3} \exp(-2,62 \cdot 10^4 / T)$ en m^2/s .

Mesures de la diffusion de l'oxygène.

Par analogie avec les solutions aqueuses, on suppose que les verres silicatés contiennent un couple rédox (O_2/O^{2-}). Les mécanismes réactionnels rédox peuvent donc impliquer la diffusion de l'oxygène.

Autodiffusion. Les coefficients d'autodiffusion de l'oxygène peuvent être mesurés à l'aide d'une technique d'échange d'isotopes utilisant l'oxygène ^{18}O comme traceur, ce qui est le cas dans l'article de Terai [81]. Le verre utilisé contient alors de l'oxygène ^{16}O , et est mis en contact avec un gaz enrichi en oxygène ^{18}O . L'isotope ^{18}O va donc diffuser du gaz vers le verre, de même que l'isotope ^{16}O va diffuser du gaz vers le verre et du verre vers le gaz. Le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ du gaz en fin d'expérience est ensuite déterminé par spectrométrie de masse. Une expression du coefficient d'autodiffusion en est déduite, suivant une équation de type Arrhénius. Les valeurs de diffusivités ainsi déterminées sont extrêmement faibles.

A l'aide du marquage isotopique pour déduire l'autodiffusion de l'oxygène, Yinnon *et al.* [90] utilisent cependant la méthode d'analyse par activation protonique pour obtenir cette fois des profils spatiaux de concentration en isotope ^{18}O dans l'échantillon de verre. Pour ce faire, l'échantillon est irradié avec des protons monoénergétiques, et la distribution de concentration en ^{18}O dans l'échantillon est déduite du spectre d'énergie des particules alpha résultant de l'irradiation.

D'autre part, Dunn [26] a mené des expériences avec de petites billes de verres plongées dans un réservoir "infini" de gaz, les compositions isotopiques initiales en oxygène des deux milieux étant connues. L'échantillon de verre est ensuite analysé entièrement pour connaître sa composition isotopique finale en oxygène. Les résultats présentent une dispersion assez forte, mais en les combinant aux résultats de travaux précédents, on remarque que l'oxygène suit une loi de compensation selon laquelle toutes les diffusivités des espèces ioniques dans les verres silicatés deviennent similaires à 1770 K. Ceci laisse entendre que la diffusion de l'oxygène dans les verres silicatés ne se ferait pas exclusivement sous forme moléculaire. Plusieurs mécanismes ont d'ailleurs été proposés par Dunn : une diffusion d'anions O^{2-} libres, une diffusion de ces anions accompagnée de ruptures de liaison Si-O, une diffusion d'oxygène impliquant des réactions avec des unités silicatées, ou encore une diffusion sans rupture de liaison grâce à la rotation et à la translation des unités silicatées.

Selon Doremus [25], la diffusion moléculaire observée par les mesures avec isotopes serait en fait due à la diffusion de molécules d' H_2O dans le verre. Le gaz chargé en isotope utilisé pour ce genre d'expériences ne pouvant être totalement dénué d'eau, il y aurait donc dans ce gaz des molécules d' H_2O marquées par l'isotope, et ce serait la diffusion de ces molécules-là qui serait ensuite relevée. Doremus fonde son raisonnement sur le fait qu'aucune mesure concernant l'eau résiduelle n'a été réalisée lors des différentes expériences isotopiques (telles que celle de Yamashita [89]), et que les diffusivités d'oxygène ainsi relevées montraient une grande disparité (plus de 3 ordres de grandeur de différence selon les expériences) pour des conditions opératoires similaires : un paramètre important pour la caractérisation des diffusivités d'oxygène n'a donc été décelé. Selon lui, les atomes d'oxygène faisant partie de la structure ne peuvent se déplacer facilement car leurs liaisons sont fortes, ce qui impliquerait que la diffusion d'oxygène se fasse uniquement grâce aux molécules dissoutes d'eau et d'oxygène.

Diffusivités massiques. La difficulté de la mesure de la diffusivité de l'oxygène vient du fait que dès qu'un élément polyvalent est contenu dans la fonte, il va réagir avec l'oxygène. C'est d'ailleurs pour cette raison que la plupart des diffusivités données dans la littérature sont des diffusivités apparentes prenant en compte non seulement le phénomène de diffusion mais également les réactions ayant lieu dans la fonte.

Yamashita [89] a mis au point une méthode de mesure de la force électromotrice (mesure de potentiel) pour obtenir le coefficient de diffusion de l'oxygène. Pour cela il a utilisé deux électrodes : une en platine et une en zircone. Le verre était laissé très longtemps pour atteindre l'équilibre avec l'atmosphère en contact. Cette atmosphère était contrôlée, et a débuté avec de l'air pendant plus de 20 heures, puis a été basculée en N_2 pur pendant plusieurs heures avant de revenir à de l'air. Ce sont les changements au niveau des potentiels au cours du temps qui ont été observés, permettant de calculer l'activité de l'oxygène. L'auteur a ensuite fait correspondre à la courbe expérimentale des courbes obtenues par calculs numériques. Ces calculs avaient comme hypothèses que la diffusion de l'oxygène était monodimensionnelle et que le coefficient de diffusion était constant. Il en a déduit une diffusivité de l'oxygène égale à $6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ à 1200°C , ce qui est une valeur du même ordre que ce qui est trouvé dans d'autres articles par d'autres techniques de mesure.

Tournour *et al.* [82] ont mis au point une méthode de mesure de la diffusivité de l'oxygène dans le verre fondu utilisant la réaction entre l'oxygène dissous et l'hydrogène, qui produit des groupements hydroxyles -OH. Ces hydroxyles sont en effet très facilement mesurables par spectroscopie infrarouge. On effectue alors une mesure relative de l'échantillon, qui a été mis sous vide durant plusieurs heures. Le transfert d'oxygène du verre vers l'atmosphère est alors décelable par le biais de la variation de la concentration en hydroxyle.

Des mesures de diffusivité de l'eau dans des rhyolites (verres naturels) ont été réalisées par Zhang *et al.* [95]. Ils ont pour cela déshydraté ces verres sous atmosphère de N_2 , puis ont obtenu par spectroscopie infrarouge les profils de concentration des molécules de H_2O et des groupements OH. Ces profils expérimentaux ne correspondaient pas aux courbes analytiques obtenues pour une diffusivité globale de l'eau constante. Ils montraient néanmoins une très forte prédominance de la diffusion de l'eau par diffusion de la molécule H_2O . Zhang *et al.* [94] ont d'ailleurs montré l'importance de la détermination de l'espèce diffusante dominante pour un composé donné. La non-correspondance d'une courbe de diffusion pure aux profils expérimentaux pousse Doremus à penser que le transport de l'eau est régi par des équations de diffusion-réaction [25]. Lors d'une étude ultérieure, Zhang et Behrens [93] ont étudié la diffusion de l'eau sur une plage de températures plus élevée en utilisant cette fois encore la spectroscopie infrarouge mais en faisant varier les méthodes de déshydratation. Ils font ensuite correspondre aux profils des évolutions de diffusivités de type Arrhénius. Cependant, Doremus [25] semble obtenir une meilleure concordance en décrivant une fois encore le transport de l'eau par une équation de diffusion-réaction, comme il l'a détaillé dans son livre [24]. Il semble donc difficile de dissocier la diffusion de la réaction lorsque l'on tente d'effectuer des mesures de diffusivité.

Les premières mesures de diffusivités mettaient en jeu des bulles d'oxygène dont on suivait l'évolution du rayon. Ainsi Greene *et al.* [32] ont pris un cylindre de verre qu'ils ont coupé en deux. Un petit creux était ensuite percé dans une des moitiés, avant que les deux moitiés soient scellées sous oxygène pur dans un récipient. La différence de poids du morceau de verre percé permettait de remonter au volume de la bulle formée par ce procédé. Le récipient contenant le verre était ensuite chauffé et fixé à un système permettant de le faire tourner autour d'un axe horizontal. Ceci permettait de maintenir la bulle d'oxygène dans le champ vision d'un microscope mesurant la taille de la bulle. Doremus [23] a utilisé les données expérimentales d'évolution temporelle du diamètre de bulle ainsi obtenues et

leur a fait correspondre un modèle théorique régi suivant les cinq hypothèses suivantes :

- le phénomène de diffusion était le seul en action,
- la concentration en oxygène dans la bulle était homogène,
- la concentration interfaciale en oxygène était uniforme sur toute la bulle et constante au cours du temps (aucun autre gaz ne rentre dans la bulle),
- la bulle est plongée dans une quantité suffisante de verre pour que l’hypothèse de milieu semi-infini soit valide,
- le coefficient de diffusion ne dépend ni de la concentration ni du temps.

Il obtient alors l’expression suivante de l’évolution temporelle du rayon de la bulle :

$$r_0^2 - r^2 = 2 D_{O_2} \frac{C_{O_2}^{interface} - C_{O_2}^\infty}{C_{O_2}^\infty - C_{O_2}^{bulle}} t \left(1 + \frac{2 r_0}{\sqrt{\pi D_{O_2} t}} \right)$$

avec r_0 le rayon initial de la bulle, $C_{O_2}^{interface}$ la concentration en oxygène à l’interface côté liquide, $C_{O_2}^\infty$ la concentration en oxygène dans la phase liquide loin de la bulle, $C_{O_2}^{bulle}$ la concentration en oxygène dans la bulle, D_{O_2} le coefficient de diffusion. Doremus ajuste ensuite la valeur de diffusivité pour correspondre au mieux aux données expérimentales. La correspondance est tout à fait correcte sur 80% de l’évolution de la taille de bulle. La diffusivité ainsi obtenue est très éloignée de celle donnée par l’équation de Stokes-Einstein, ce qui implique que la diffusion de l’oxygène ne se déroule pas uniquement par sauts de la molécule d’un trou structural à un autre. La diffusivité de l’oxygène déterminée dans cet article est encore utilisée actuellement et est reprise dans des articles plus récents comme celui de Beerkens [9], bien que cette diffusivité soit une diffusivité apparente. La variation de la taille de bulle est en effet accentuée par le phénomène de convection (la bulle n’est pas à proprement parlé statique bien qu’elle reste dans le champ de vision de l’appareil de mesure) et les réactions d’oxydoréduction se déroulant dans la fonte. D’autre part cette évolution de bulle peut également être faussée par le transfert de gaz dissous de la fonte vers la bulle (H_2O , CO_2 , N_2 ...). C’est d’ailleurs pour ces raisons que des expériences de mesure de diffusivité ont été réalisées durant cette Thèse.

Les mécanismes supposés de la diffusion de l’oxygène.

Les différentes techniques expérimentales de mesure de la diffusion présentées dans les sections précédentes ont permis d’obtenir diverses valeurs de diffusivité qui ont soulevé de nouvelles questions concernant les mécanismes de transport de l’oxygène. Beerkens a d’ailleurs évoqué dans son article [7] le concours de différents mécanismes tels que l’auto-diffusion (ou dissolution moléculaire), une rotation des groupes de silicates avec échange d’atomes d’oxygène, ou encore des réactions avec les éléments polyvalents du milieu. L’oxygène ne peut en effet diffuser dans le verre sans entraîner de réaction d’oxydoréduction lorsque des éléments polyvalents sont présents. Dans sa Thèse consacrée à l’étude cinétique des réactions d’oxydoréduction dans les silicates [51], Magnien s’est intéressée aux différents mécanismes de diffusion de l’oxygène, que nous allons décrire maintenant.

Le premier mécanisme envisagé implique, dans le cas d’une oxydation :

- Un flux diffusif d’oxygène moléculaire (O_2) vers l’intérieur de la fonte ou du verre (à travers des canaux ou par échanges séquentiels avec les oxygènes du réseau),
- Deux demi-réactions rédox localisées à l’interface du front d’oxydation :

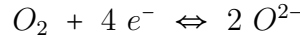


C’est une réaction d’oxydation classique avec deux couples en présence, comme dans le cas des solutions aqueuses. La propagation du front d’oxydation est ici limitée par la diffusion

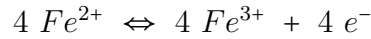
de l'oxygène moléculaire (cf. mécanisme n°1 de la figure 1.19). Le mécanisme impliquant la diffusion d'O₂ est principalement étudié par des expériences de diffusion chimique (Schreiber *et al.* [76]).

Le deuxième mécanisme envisagé diffère d'une part par le fait que l'espèce oxygène impliquée est cette fois l'anion O²⁻, et d'autre part par le fait que les demi-réactions rédox ne sont pas localisées aux mêmes endroits et s'éloignent d'autant plus que le front d'oxydation progresse (cf. mécanisme n°2 de la figure 1.19). L'oxygène de la phase gazeuse se dissocie à la surface du verre pour donner un anion qui va migrer vers l'intérieur. En outre, afin de conserver l'électroneutralité du système, un contreflux d'électrons compense la migration des anions. Par rapport au premier mécanisme, la différence provient du comportement de conducteur électrique d'un verre contenant des éléments de transition. Cette conduction électrique est due principalement au transfert d'électron entre Fe²⁺ et Fe³⁺, ces espèces électroniques dominant ou contribuant de façon significative à ces cinétiques rédox. Par conséquent ce deuxième mécanisme implique :

- Deux flux diffusifs : celui de l'oxygène ionique O²⁻ et celui des électrons,
- Deux demi-réactions rédox localisées pour l'une à l'interface air/verre :



et pour l'autre à l'interface du front d'oxydation :

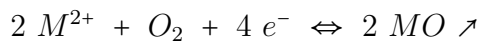


Dans ce cas, la propagation du front d'oxydation est limitée soit par la diffusion d'électron, soit par celle d'oxygène ionique. Les espèces électroniques étant fortement mobiles, la diffusion d'O²⁻ peut être considérée comme limitante [13]. Un tel mécanisme peut expliquer certaines observations expérimentales effectuées par Roskosz [69] lors d'expériences menées sur des échantillons de diopsides placés dans des atmosphères plus ou moins oxydantes : aucun gradient du rapport rédox Fe²⁺/Fe_{total} n'avait alors pu être décelé par spectroscopie Mössbauer, alors que lors de précédentes expériences d'autodiffusion d'oxygène isotopique, des gradients d'¹⁸O avaient pu être mesurés par microsonde. De telles observations semblent confirmer l'idée que les réactions rédox dans le verre sont effectuées par des transferts rapides d'électron.

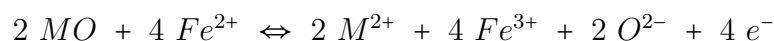
Des expériences consistant à placer des verres préalablement réduits dans une atmosphère oxydante (air), à des températures légèrement supérieures à la transition vitreuse et de mesurer l'évolution du front d'oxydation avec le temps par spectroscopie ont été menées [14]. Il a alors été observé une migration et une accumulation des cations Ca²⁺, Mg²⁺, et Fe²⁺ modificateurs de réseau vers la surface, ces cations réagissant avec l'atmosphère environnante pour former une couche cristallisée. Les mesures effectuées donnent un coefficient de diffusion des cations tout en suivant l'évolution cinétique du rédox. Le coefficient de diffusion des cations correspondant à la propagation du front d'oxydation, c'est à la migration des modificateurs de réseau que peut être attribuée la cinétique des réactions rédox et non à la diffusion d'espèces oxygène (O₂ ou O²⁻) trop lente.

Le troisième mécanisme implique donc :

- Deux flux diffusifs : celui des électrons et celui d'un cation noté M²⁺,
- Deux demi-réactions rédox localisées pour l'une à l'interface air/verre :



et pour l'autre à l'interface du front d'oxydation :



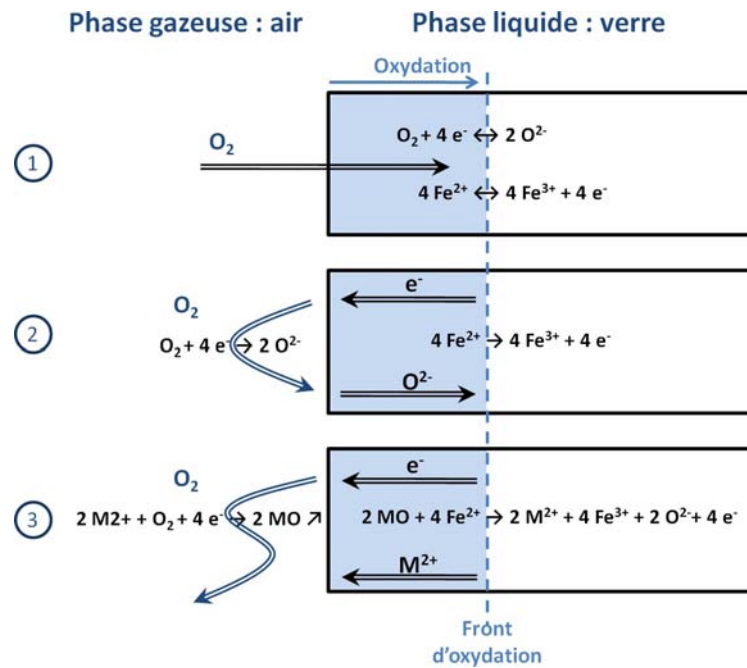


FIGURE 1.19 – Schéma récapitulatif des 3 mécanismes de diffusion de l'oxygène dans le verre [51].

Ces deux réactions rédox sont physiquement séparées et le sont d'autant plus que le front d'oxydation progresse (cf. mécanisme n°3 de la figure 1.19).

Lors d'une réaction d'oxydoréduction, il peut être supposé que ces trois mécanismes cinétiques se produisent en parallèle. Celui qui dissipe le plus rapidement l'énergie des potentiels rédox et dont le produit concentration \times diffusivité est le plus grand va dominer ces cinétiques. Cette prédominance d'un mécanisme par rapport aux autres est fonction de facteurs comme, entre autres, la composition, le taux de fer et la température.

1.2.4 L'évolution de bulles dans la fonte verrière.

La compréhension des réactions chimiques se déroulant dans la fonte verrière a pour but de mieux maîtriser les transferts de masse se déroulant entre la fonte verrière et les bulles que l'on souhaite évacuer. Nous allons donc dans un premier temps revenir sur les différentes études réalisées dans le milieu verrier sur les évolutions de bulle, avant de présenter une expérience de bulle fixe menée durant cette Thèse au sein de Saint-Gobain Recherche.

Les réactions au sein de la fonte verrière et leur influence sur les bulles présentes.

Le transfert de masse autour d'une bulle fait l'objet d'études depuis de nombreuses années, et les différentes connaissances acquises sur ce sujet sont regroupées dans les livres de Clift [12] et de Sadhal *et al.* [74]. Concernant le cas de bulles dans le verre fondu, les premières contributions furent celles de Greene *et al.* [32], [33], mettant au point un dispositif expérimental permettant d'observer des bulles d' O_2 et de SO_2 . Une bulle était alors produite dans un récipient hermétique que l'on faisait tourner afin de maintenir la bulle dans le champ de vision d'un microscope. Un autre dispositif a été ultérieurement mis au point par Nemec, permettant d'observer grâce à une caméra une bulle remontant dans du verre fondu [54]. Afin d'augmenter le temps de séjour de la bulle dans le verre, une technique de capture de la bulle a ensuite été utilisée pour la replacer en fond de creuset [40].

Ces expériences concernaient uniquement des verres industriels. Des mesures expérimentales d'évolution de bulle ont également été réalisées dans des verres naturels tels que la rhyolite [47], en utilisant cette fois une méthode dite de “heat-and-quench” pour laquelle l'échantillon contenant la bulle est maintenu à une certaine température pendant une durée donnée, avant d'être refroidi brutalement. Le diamètre de la bulle est alors mesuré avec un microscope à froid, puis l'échantillon est reheuffé à la même température, et ainsi de suite. Des données expérimentales étant disponibles, des modèles théoriques d'évolution de taille de bulle ont été développés. Dans un premier temps, seule la diffusion d'espèces a été considérée, tout d'abord avec une seule espèce [85], puis l'étude de bulles multiconstituantes est apparue (Ramos [68], Weinberg [84], ou encore Nemec et Klouzek [55]).

Dans le but de prendre en compte l'effet des réactions d'oxydoréduction sur la résorption des bulles d'oxygène, Subramanian et Chi ont développé un modèle avec une réaction irréversible de premier ordre [80]. L'analyse numérique de Yoshikawa *et al.* [91] utilisant la méthode des différences finies pour étudier la dissolution ou la croissance de bulles immobiles a montré que ces deux évolutions étaient accélérées par les réactions rédox dues aux agents affinants. Dans le cas de la dissolution de bulle d'oxygène, la réaction rédox des agents affinants diminue la concentration en oxygène du bain de verre, ce qui induit un transfert d'oxygène de la bulle vers le verre, et donc sa dissolution. Ce résultat numérique avait été comparé à des résultats expérimentaux [23] et avait montré une bonne concordance. Dans le cas d'une bulle multiconstituante, une accélération de la croissance de la taille de bulle due aux agents affinants a également été montrée. Yoshikawa rappelle toutefois la difficulté de comparer les résultats numériques aux résultats expérimentaux, notamment concernant les mesures de diffusion de l'oxygène par étude de l'évolution de rayon de bulle, l'influence des réactions étant incluse dans les diffusivités mesurées. Ces différentes études ne concernaient à chaque fois qu'une seule bulle, or au cours de l'étape d'affinage, de nombreuses bulles sont présentes. Ainsi Pigeonneau [62] a présenté un modèle couplé avec lequel il a pu montré qu'une grande densité de bulles changeait le taux de croissance des bulles, le temps caractéristique d'ascension des bulles, et également la composition moyenne de ces bulles. La convection à grande échelle du verre liquide n'était cependant pas prise en compte.

L'ajout de la convection dans les modèles d'évolution de bulle, en plus de la diffusion et des réactions est assez récente. Pigeonneau *et al.* [59], [61], se sont penchés sur l'influence de la réaction d'oxydoréduction du fer sur le transfert de matière autour d'une bulle d'oxygène remontant dans le bain de verre. La réaction du fer est alors considérée comme instantanée, ce qui permet d'exprimer le terme de réaction de l'oxygène de manière simplifiée. Dernièrement, Pigeonneau s'est intéressé à une bulle, composée initialement d'oxygène pur, plongée dans une fonte où les espèces SO_2 , CO_2 , N_2 et H_2O étaient prises en compte dans les transferts interfaciaux. Cette étude a montré que l'eau atteignait très rapidement son état d'équilibre contrairement aux autres espèces, ce qui impliquerait une évolution très lente de la composition de la bulle [60].

Expérience de bulle fixe.

- **Objectif de l'expérience.** Nous avons souhaité étudier la diffusion de l'oxygène depuis la bulle vers la fonte verrière ainsi que la réaction de l'oxygène avec les espèces présentes sans phénomène de convection, contrairement aux différentes mesures expérimentales présentées dans le paragraphe précédent. Pour cela un système permettant le piégeage d'une bulle d'oxygène a dû être mis en place, permettant l'observation de l'évolution de la taille de cette bulle.

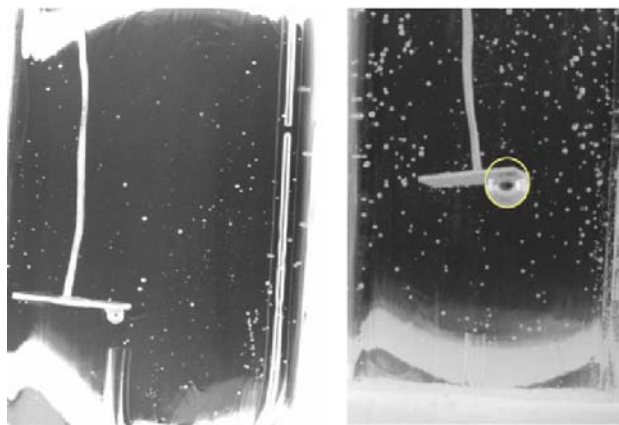


FIGURE 1.20 – Exemple de bulles maintenues immobiles par des pièges en platine.

• **Principe de l'expérience.** Plusieurs tentatives avaient déjà été effectuées à Saint-Gobain Recherche pour découpler les phénomènes convectifs, diffusifs et réactionnels. la convection de la diffusion et de la réaction. Jusque-là, les expériences réalisées consistaient à générer une bulle, à la lâcher, puis à la coincer en plaçant sur sa trajectoire un piège, en platine pour la plupart (cf. figure 1.20). Or le platine a une action oxydante sur le verre (qui sera plus largement évoquée dans la section 3.4), car il réagit avec le fer qui y est présent. Les résultats ainsi obtenus sont donc faussés par la présence du piège en platine, outre le fait que la bulle s'écrase. D'autres pièges en silice ont également été testés, mais la bulle manquait de stabilité et la répétabilité de l'expérience n'était pas assurée.

Une autre approche était donc nécessaire, et nous avons opté pour celle consistant à retenir la bulle par en-dessous en utilisant un capillaire recourbé en silice pure. La tension de surface nous permettait ainsi de combattre la force d'Archimède et de maintenir la bulle immobile.

• **Système utilisé.** Pour maintenir la bulle immobile, un système de régulation de la pression dans le capillaire était nécessaire, nous permettant d'injecter une quantité contrôlée de gaz pour former de manière fiable une bulle. L'utilisation d'une seringue et d'un pousse-seringue a été choisie après plusieurs essais, ce qui conditionnait la création du dispositif représenté sur la figure 1.22. La seringue permet d'augmenter et de baisser la pression dans le capillaire, pour repousser ou aspirer la bulle, et le pousse-seringue permet de le faire avec une très bonne précision, de l'ordre du μL . Nous avons pu ainsi maintenir une bulle d'air pendant près de 4 heures au bout du capillaire, avant que celle-ci ne se détache. On remarque d'ailleurs sur la figure 1.21 la présence de verre dans le capillaire, permettant d'isoler la bulle du gaz contenu dans le capillaire. Le système de vannes et de connecteurs permet de rendre le système étanche et d'effectuer différentes manipulations de purge du système.

• **Bulle d'oxygène.** L'expérience a été menée en utilisant de l'oxygène pur, et en formant une bulle de 2 mm de diamètre au bout du capillaire recourbé. Cette bulle a été maintenue durant 1 heure et 53 minutes. Passé ce délai, la taille de la bulle avait tellement diminué que le diamètre de la bulle correspondait au diamètre interne du capillaire. Il est alors devenu impossible de la maintenir en place. Nous avons cependant pris des clichés de la bulle à intervalles réguliers (environ toutes les 5 minutes), ce qui nous a permis d'obtenir une courbe d'évolution de la taille de la bulle en fonction du temps. Cette évolution de taille de bulle statique a ensuite été comparée à celle d'une bulle libre, puisque des expériences de lâcher de bulle du même type que celles de Nemec et Klouvezek [40] avaient été réalisées auparavant dans le même four avec un verre de composition similaire. Les évolutions temporelles de

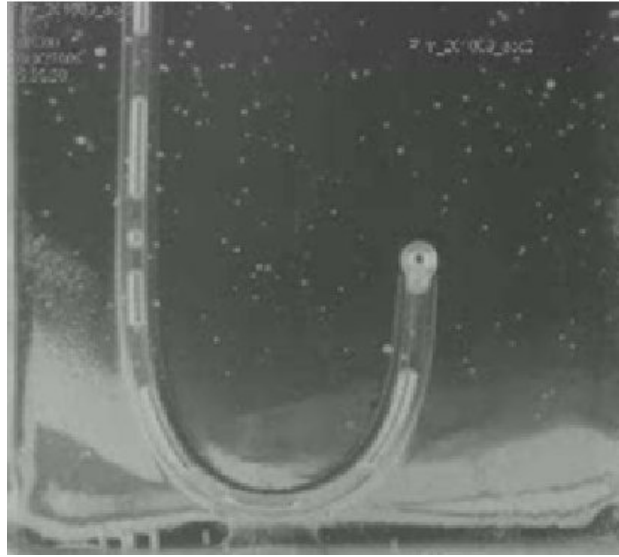


FIGURE 1.21 – Photographie tirée du film montrant une bulle statique pendant 91 minutes.

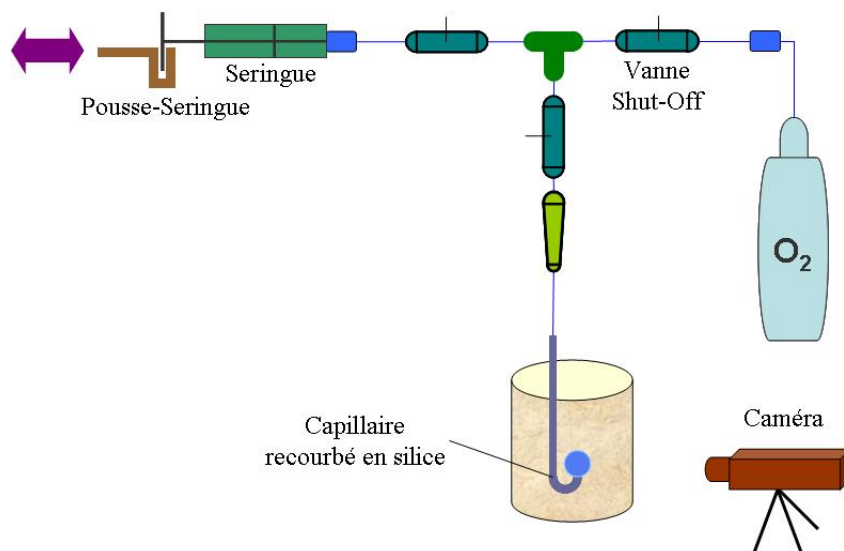


FIGURE 1.22 – Schéma du dispositif étanche final pour l'expérience de bulle statique d'oxygène dans du verre fondu.

taille de bulle sont représentées sur la figure 1.23. Les processus de génération de bulles n'étant pas les mêmes dans les deux types d'expérience, les tailles de bulles sont légèrement différentes. Cependant, on remarque que le temps nécessaire à la décroissance de la bulle est beaucoup plus court dans le cas avec convection. Nous avons également déduit de ces mêmes expériences les densités de flux surfaciques de matière au niveau de l'interface des bulles :

$$\begin{aligned}\text{bulle libre : } \Phi_1 &= -2,38 \cdot 10^{-8} \text{ kg/m}^2/\text{s}, \\ \text{bulle statique : } \Phi_2 &= -1,8 \cdot 10^{-14} \text{ kg/m}^2/\text{s}, \\ \Phi_1 &\gg \Phi_2 \rightarrow \text{influence de la convection.}\end{aligned}$$

La différence entre les densités de flux des deux cas est beaucoup plus importante que ce qui était attendu. En effet, sans réaction, le rapport $\frac{\Phi_1}{\Phi_2}$ correspondrait au nombre de Sherwood, d'une valeur de 50 pour ces conditions opératoires. Les réactions se déroulant dans la fonte ont pour effet d'accélérer les transferts de masse et donc d'augmenter le nombre de Sherwood, mais nous nous attendions au final à avoir un rapport $\frac{\Phi_1}{\Phi_2}$ de l'ordre de 10^2 voire de 10^3 , mais pas de 10^6 comme observé ici. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'au niveau de l'expérience de bulle fixe, il est très difficile d'obtenir une petite bulle stable au bout du capillaire. Ceci implique que plusieurs grosses bulles s'échappent du capillaire avant d'obtenir une bulle adéquate, et ces grosses bulles entraînent une oxydation plus ou moins grande du verre entourant le capillaire. Le gradient d'oxygène est alors moins élevé qu'auparavant, et les flux interfaciaux d'autant moins importants, ce qui creuse alors encore plus l'écart entre Φ_1 et Φ_2 .

L'un des objectifs de cette expérience était d'observer la recroissance de la bulle d'oxygène, cependant l'expérience nous a montré une de ses limitations : nous ne pouvons pas maintenir de bulles trop grosses (c'est-à-dire dont le diamètre dépasse les 3 mm) ou trop petites (c'est-à-dire dont le diamètre passe en-dessous le millimètre). Or un rapide calcul de l'évolution attendue du rayon de la bulle, en se référant aux évolutions observées dans la littérature, nous a montré que dans ces conditions le diamètre minimum de la bulle avant recroissance serait toujours trop faible pour pouvoir être maintenu par le capillaire. N'ayant pas d'autres tailles de capillaires à disposition, nous avons donc décidé de ne pas reconduire l'expérience.

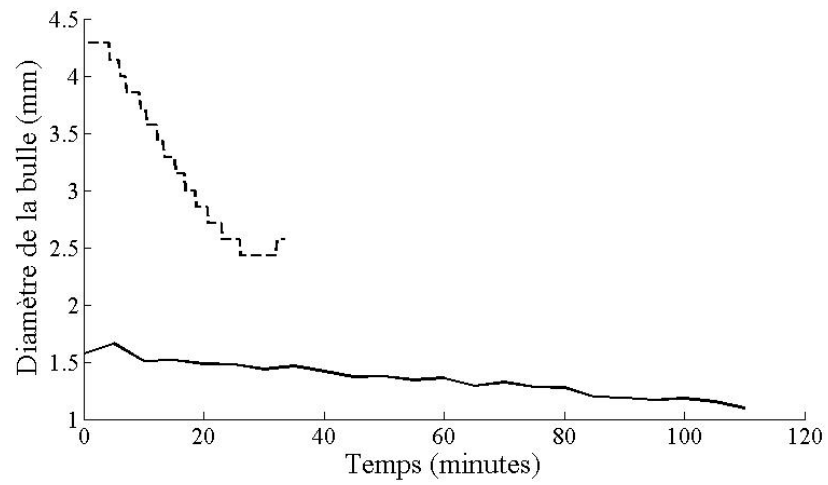


FIGURE 1.23 – Evolution temporelle des diamètres de bulle dans les cas de bulles libre et statique : -- Bulle libre, – Bulle statique

Chapitre 2

Démarche de modélisation.

Dans le chapitre précédent, le mécanisme de production de bulles dans la fonte verrière a été décrit, de même que les difficultés rencontrées pour les éliminer. Dans le but de mieux comprendre et par la suite de faciliter le déroulement de l'étape d'affinage, et aux vues des difficultés de mesure *in situ*, on cherche à simuler numériquement le comportement d'un nuage de bulles dans une fonte verrière, illustré par la figure 2.1. La simulation numérique d'une telle configuration nécessite la prise en compte de nombreux phénomènes ayant lieu simultanément. En effet, la fonte verrière, qui est le fluide porteur, a son propre écoulement influençant les trajectoires des bulles présentes sous forme dispersée dans le verre. D'autre part, les bulles agissent par le principe d'action/réaction sur le verre, perturbant en retour l'écoulement de la phase continue. Au niveau des transferts de matière, les différentes espèces chimiques contenues dans la fonte verrière diffusent et réagissent entre elles. De plus, la présence de bulles vient également modifier la répartition des espèces, car des échanges de matière interfaciaux ont lieu entre les bulles et la fonte. Les bulles jouent alors le rôle de termes source ou puits pour les gaz dissous dans la fonte.

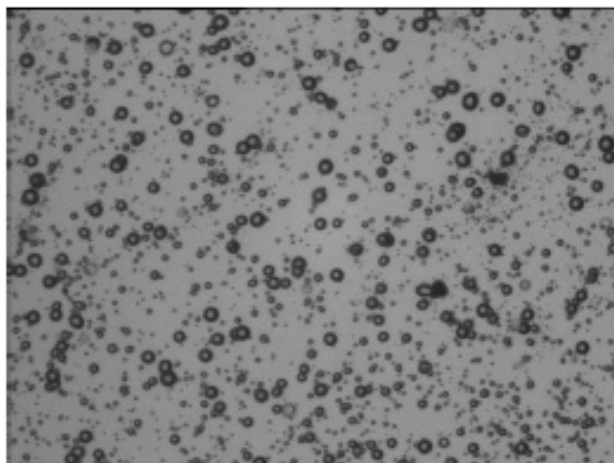


FIGURE 2.1 – Bulles en ascension dans la fonte verrière après fusion des matières premières.

Pour simuler ces divers phénomènes, le code JADIM développé au sein de l'IMFT sera utilisé. Ses caractéristiques seront décrites dans la section 3.1. Nous effectuerons des simulations Eulero-Lagrangiennes, en utilisant un domaine de calcul maillé de sorte que plusieurs bulles seront contenues dans chaque maille (cf. figure 2.2). Chaque phénomène est donc résolu dans chaque maille par des équations dont le couplage sera explicité par la suite. Un des objectifs de la Thèse est de construire ce modèle de simulation couplée pour le transfert de masse.

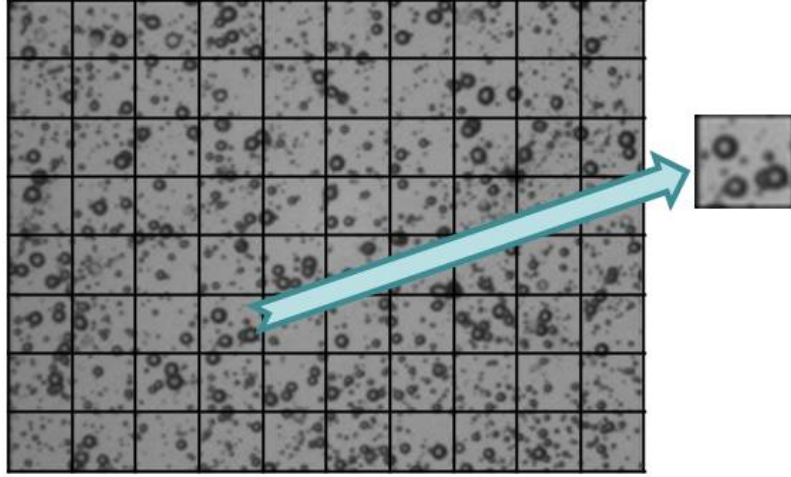


FIGURE 2.2 – Taille caractéristique des mailles pour la simulation d'un écoulement contenant un nuage de bulles.

Ecoulement de la phase continue. Les équations Eulériennes du mouvement (l'équation de continuité et le bilan de quantité de mouvement) sont les équations à résoudre dans chaque maille pour caractériser l'écoulement du verre. Dans le cas d'un fluide Newtonien incompressible, les équations de Navier-Stokes, écrites sous forme conservative, prennent la forme classique suivante :

$$\begin{cases} \nabla \cdot \mathbf{U}_f &= 0 \\ \rho_f \left(\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{U}_f + \nabla \cdot (\mathbf{U}_f \mathbf{U}_f) \right) &= -\nabla p + \nabla \cdot \left(\mu_f (\nabla \mathbf{U}_f + \nabla \mathbf{U}_f^t) \right) + \rho_f \mathbf{g} \end{cases} \quad (2.1)$$

Mouvement de la phase dispersée. Les trajectoires des bulles sont obtenues par résolution d'une équation de bilan des forces pour chaque bulle, ce qui correspond alors à une approche Lagrangienne :

$$\begin{aligned} (m_b + C_M m_f) \frac{d\mathbf{V}_b}{dt} &= \underbrace{(m_b - m_f) \mathbf{g}}_{\text{flottabilité}} + \underbrace{C_D \frac{\pi r^2}{2} |\mathbf{U}_f - \mathbf{V}_b| (\mathbf{U}_f - \mathbf{V}_b)}_{\text{force de traînée}} \\ &\quad + \underbrace{6 \pi \mu_f r \int_0^t \kappa_h(t - \tau) \left(\frac{d\mathbf{U}_f}{d\tau} - \frac{d\mathbf{V}_b}{d\tau} \right) d\tau}_{\text{force d'histoire}} \\ &\quad + \underbrace{(1 + C_M) m_f \left(\frac{\partial \mathbf{U}_f}{\partial t} + \mathbf{U}_f \cdot \nabla \mathbf{U}_f \right)}_{\text{gradient de pression et masse ajoutée}} \\ &\quad + \underbrace{C_L m_f (\mathbf{U}_f - \mathbf{V}_b) \wedge \boldsymbol{\Omega}}_{\text{force de portance}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_b : \text{la masse volumique de la bulle} \\ \rho_f : \text{la masse volumique du fluide} \\ v_b : \text{le volume de la bulle } v_b = 4/3 \pi r^3 \text{ avec } r \text{ le rayon de la bulle} \\ m_b = \rho_b v_b : \text{la masse de la bulle} \\ m_f = \rho_f v_b : \text{la masse du fluide occupé par la bulle} \\ \mathbf{U}_f : \text{la vitesse du fluide en } X_b \\ \mathbf{V}_b : \text{la vitesse de la bulle : } \frac{dX_b}{dt} = \mathbf{V}_b \\ C_D : \text{le coefficient de traînée pour une bulle propre} \\ \quad C_D = 16/Re \text{ pour } Re = \frac{|\mathbf{V}_b - \mathbf{U}_f| 2 r \rho_f}{\mu_f} \ll 1 \\ \quad F_D = 4 \pi \mu_f r (U - V_b) \text{ (Hadamard et Rybczynski [34],[73])} \\ C_M : \text{le coefficient de masse ajoutée} = 1/2 \text{ pour une sphère dans un milieu infini} \\ C_L : \text{le coefficient de portance, cf. Legendre et Magnaudet [45]} \\ \kappa_h(t - \tau) = \frac{4}{3} \exp \frac{9 \nu (t - \tau)}{r^2} \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\frac{9 \nu (t - \tau)}{r^2}} \right) \text{ pour une bulle de gaz} \\ \Omega = \nabla \wedge \mathbf{U}_f : \text{la vorticité de l'écoulement en } X_b \\ \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{U}_f \cdot \nabla = \frac{D}{Dt} : \text{la dérivée particulaire} \end{array} \right.$$

En négligeant la force d'histoire, cette équation devient pour une bulle sphérique :

$$\begin{aligned} \left(\rho_b + \frac{\rho_f}{2} \right) \frac{d\mathbf{V}_b}{dt} &= (\rho_b - \rho_f) \mathbf{g} + C_D \frac{3}{8r} |\mathbf{U}_f - \mathbf{V}_b| (\mathbf{U}_f - \mathbf{V}_b) \\ &+ \frac{3}{2} \rho_f \frac{D\mathbf{U}_f}{Dt} + C_L \rho_f (\mathbf{U}_f - \mathbf{V}_b) \wedge \Omega \end{aligned} \quad (2.3)$$

Le couplage des équations Eulériennes et des équations Lagrangiennes se fait par une interpolation du champ de vitesse fluide à la position de la bulle.

Transport et réactions chimiques en phase continue. Concernant le transport des espèces χ_j par la convection et la diffusion d'espèces, couplé aux réactions chimiques entre ces mêmes espèces dans la fonte verrière, les équations de bilan local s'écrivent :

$$\frac{\partial}{\partial t} [\chi_j] + \nabla \cdot ([\chi_j] \mathbf{U}_f) = \nabla \cdot (D_j \nabla [\chi_j]) + \Phi_j \quad (2.4)$$

Le terme Φ_j prend en compte la présence de réactions chimiques r_i dans la fonte verrière, leurs st ochiom tries (γ_{ij} et δ_{ij} respectivement pour les réactifs et les produits de la réaction r_i), les cinétiques de réaction (k_i^+ et k_i^- respectivement dans le sens direct et indirect de la réaction r_i), et les ordres de réaction des différentes espèces présentes dans la fonte (g_{ij} et d_{ij} respectivement pour les réactifs et les produits de la réaction r_i). Il s'exprime en fonction des avancements de réaction v_i :

$$\Phi_j = \frac{d[\chi_j]}{dt} = \sum_{i=1}^{N_r} (\delta_{ij} - \gamma_{ij}) v_i \quad (2.5)$$

$$\text{avec : } v_i = k_i^+ \prod_{j=1}^{N_s} [\chi_j]^{g_{ij}} - k_i^- \prod_{j=1}^{N_s} [\chi_j]^{d_{ij}} \quad (2.6)$$

L'utilisation des différents coefficients sera précisée dans la section 3.1.

Couplage avec le suivi lagrangien. Lors d'un suivi de particules dans le code JADIM, l'équation de la trajectoire d'une population de bulles est couplée à la résolution Eulérienne de l'écoulement de la phase continue par l'ajout du terme source Φ_S dans l'équation de bilan de quantité de mouvement et par la prise en compte des variations de la fraction volumique locale de phase continue, notée ε_f .

$$\begin{cases} \frac{\partial \varepsilon_f}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_f \mathbf{U}_f) & = 0 \\ \varepsilon_f \rho_f \frac{\partial \mathbf{U}_f}{\partial t} + \varepsilon_f \rho_f \nabla \cdot (\mathbf{U}_f \mathbf{U}_f) & = -\nabla(\varepsilon_f P) + \nabla \cdot (\varepsilon_f \mu_f (\nabla \mathbf{U}_f + \nabla \mathbf{U}_f^t)) \\ & + \varepsilon_f \rho_f \mathbf{g} + \Phi_S \end{cases} \quad (2.7)$$

$$\text{avec } \Phi_S = -\frac{1}{V_{cellule}} \sum_{bulles} [m_b \left(\frac{d\mathbf{V}_b}{dt} - \mathbf{g} \right) - m_f \left(\mathbf{g} - \frac{D\mathbf{U}_f}{Dt} \right)] \quad (2.8)$$

Le terme Φ_S modélise le transfert de quantité de mouvement entre phases. Il permet donc de coupler la résolution lagrangienne sur les particules à la résolution eulérienne du fluide pour le bilan de quantité de mouvement. Nous avons donc pour le moment un couplage entre le liquide et la phase dispersée pour la quantité de mouvement et l'équation de continuité.

Le couplage au niveau du transfert de matière restait à implémenter dans le code, plus précisément dans les équations de transport/réaction par l'ajout du terme source Φ_{jS} , pour obtenir un couplage simultané de la quantité de mouvement et du transfert de matière nécessaire à la simulation numérique d'un nuage de bulles dans une fonte verrière :

$$\frac{\partial}{\partial t} [\chi_j] + \nabla \cdot ([\chi_j] \mathbf{U}_f) = \nabla \cdot (D_j \nabla [\chi_j]) + \Phi_j + \Phi_{jS} \quad (2.9)$$

Le terme Φ_{jS} prend en compte l'influence de la présence des bulles correspondant au transfert de masse interfacial. Nous cherchons justement à définir un tel terme source, à l'aide d'une démarche progressive alliant expériences dans le verre et simulations locales autour d'une bulle isolée.

Ce terme source pour chaque espèce serait fonction :

- du gradient de concentration entre la fonte et l'interface côté liquide de chaque bulle, ce gradient évoluant au cours du temps,
- de la diffusion d'espèces dans la fonte,
- de l'influence de la convection sur le transfert,
- de l'influence des réactions sur le transfert.

Dans cette approche systématique des mécanismes élémentaires individuels, rien ne garantit que le flux de transfert sera le produit de chacune de ces contributions. En effet, on peut s'attendre à des couplages entre diffusion, réactions et convection. Ainsi, le couplage de la convection et du phénomène réactif pourrait compliquer l'expression du terme Φ_{jS} , de même que la prise en compte de l'accélération de la bulle ou encore de la variation de taille de celle-ci.

2.1 Positionnement de notre étude.

La modélisation de colonnes à bulles avec réaction nécessite la prise en compte des trois phénomènes de convection, diffusion et réaction. Des modélisations multi-échelles ont été réalisées par Bauer *et al.* [6] ou encore Deen *et al.* [21]. Cette approche consiste à découpler les différents phénomènes et à résoudre chaque "sous-problème" séparément avec un modèle

adéquat. Bien que cette approche permette d'obtenir des temps de calcul plus raisonnables, le fait de ne pas prendre en compte le couplage des phénomènes peut devenir problématique.

Wang *et al.* [83] ont présenté des études numériques prenant en compte l'hydrodynamique et le transfert de masse dans des colonnes à bulles totalement aérées. Ils ont développé un modèle couplé en considérant plusieurs mécanismes de fragmentation et de coalescence de bulles, et ont obtenu de bonnes prédictions de l'hydrodynamique, de la distribution de tailles de bulle, et du taux de transfert de masse gaz-liquide, pour une vitesse de gaz modérée. De telles interactions entre bulles ne sont cependant pas à prévoir dans notre cas, la phase continue ayant des propriétés physiques très différentes et la concentration volumique en bulles étant très faible.

Concernant les colonnes à bulles partiellement aérées, Darmana *et al.* [19] ont développé une méthode pouvant prendre en compte l'hydrodynamique, la diffusion et les réactions chimiques, basée sur un modèle Euler-Lagrange développé par Delnoij *et al.* [22]. Cette méthode a été appliquée au procédé d'absorption de CO_2 dans l'eau, ainsi qu'à celui de chimisorption du CO_2 dans une solution aqueuse de NaOH [20]. Elle a montré une très bonne correspondance quantitative avec les données expérimentales lorsque le transfert de matière n'était pas pris en compte, et des tendances qualitatives concordantes avec transfert de masse. Une méthode d'Euler-Lagrange a également été appliquée par Gong *et al.* [31] pour modéliser un procédé d'absorption d'ozone dans un système de purification de l'eau. L'écoulement de la phase continue est résolu ici par une méthode des différences finies, tandis que la trajectoire de chacune des bulles est résolue, de même que le transfert d'ozone, qui est pris en compte pour chaque bulle. Les résultats numériques du panache de bulles ont montré une bonne correspondance quantitative avec des mesures expérimentales. Ces méthodes sont voisines de celles que nous allons utiliser, la principale différence venant des régimes d'écoulement étudiés. Des modélisations Euler-Euler sont également développées pour les colonnes à bulles, comme par Cachaza *et al.* [10].

La production de bicarbonate de soude raffiné est également réalisée par bullage de CO_2 dans une phase liquide composée de Na_2CO_3 et de NaHCO_3 , où les espèces réagissent. Un modèle en géométrie 2D axisymétrique a été développé par Wylock *et al.* [88] pour étudier le transfert bulle-liquide dans le cas de bulles de CO_2 propres et entièrement contaminées, et pouvoir ainsi par la suite estimer le transfert se déroulant dans une colonne à bulles. Des mesures ont été réalisées à l'aide d'un interféromètre holographique digital permettant de visualiser la formation et le développement de la couche limite de diffusion du CO_2 [87]. De même, la spécificité de notre milieu (haute température pour l'expérimental, forte viscosité et écoulement laminaire pour le numérique) nous pousse à adapter notre approche à celle-ci.

2.2 Démarche générale de la Thèse.

Dans l'introduction de ce chapitre, nous avons expliqué comment la simulation numérique d'un nuage de bulles dans la fonte verrière devait prendre en compte les transferts de matière interfaciaux entre les bulles et la fonte. Du fait de l'interdépendance des différents phénomènes au sein du nuage de bulles, il est nécessaire d'effectuer des simplifications successives, illustrées par la figure 2.3, afin de mieux les appréhender. C'est pour cette raison que nous allons dans un premier temps nous concentrer sur une des bulles du nuage initial, que nous allons considérer comme isolée, et étudier plus en détail le transport d'espèces se déroulant autour de celle-ci.

Nous considérerons donc une bulle en ascension (cf. figure 2.4) contenant une espèce transférée dans la fonte verrière, et réagissant alors avec les espèces ioniques présentes dans le liquide (principalement les ions Fe^{2+} , Fe^{3+} et SO_4^{2-} dans la fonte verrière).

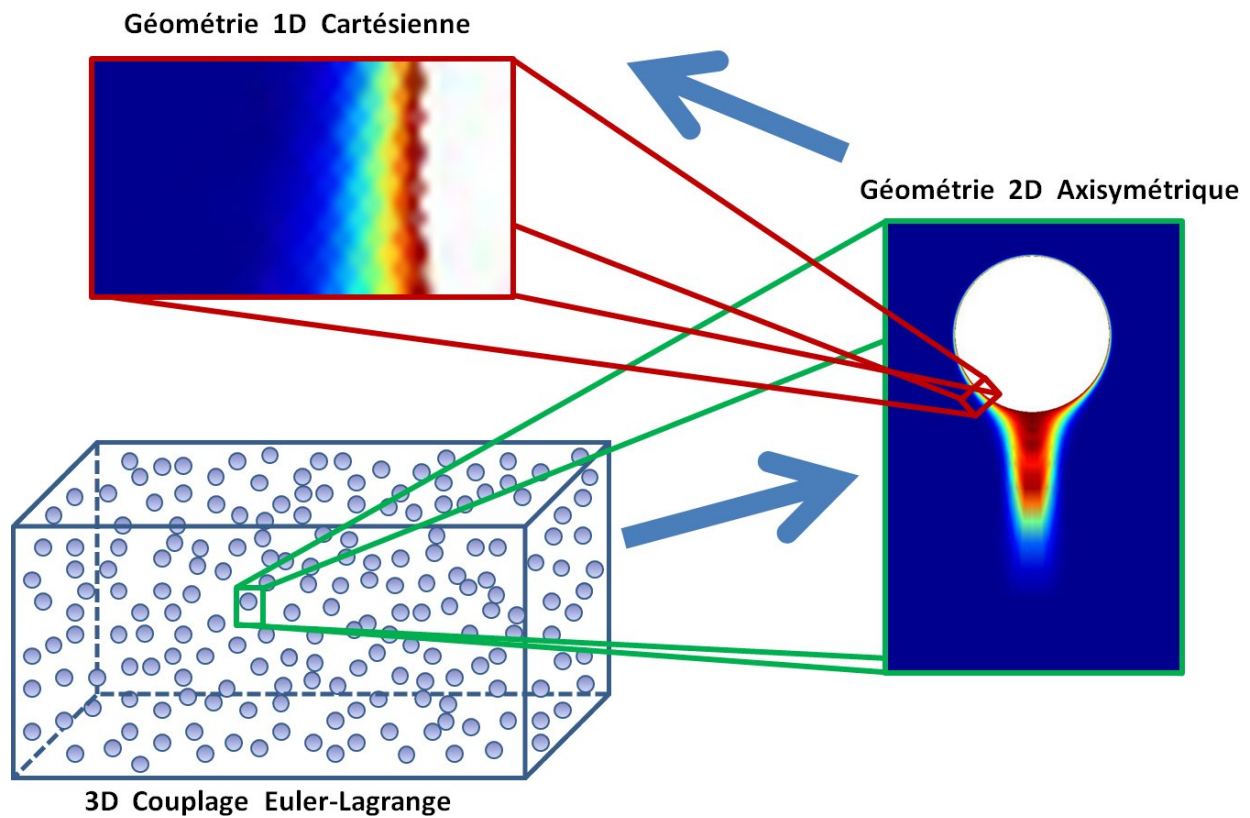


FIGURE 2.3 – Description de la démarche suivie dans cette thèse.

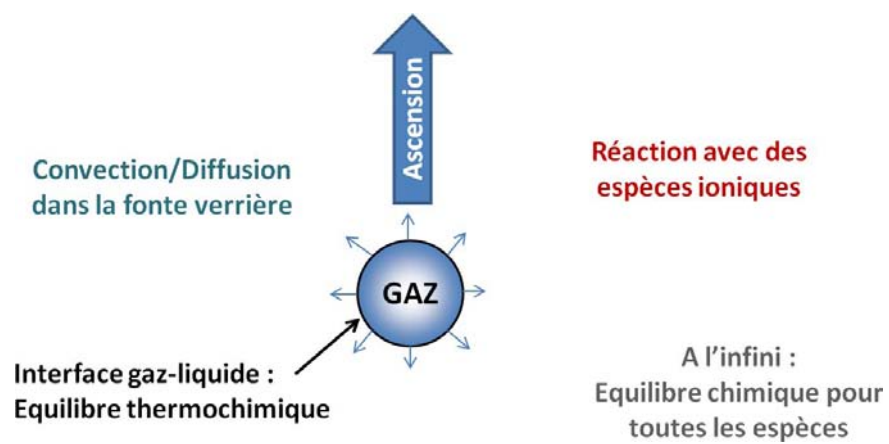


FIGURE 2.4 – Description du problème physique.

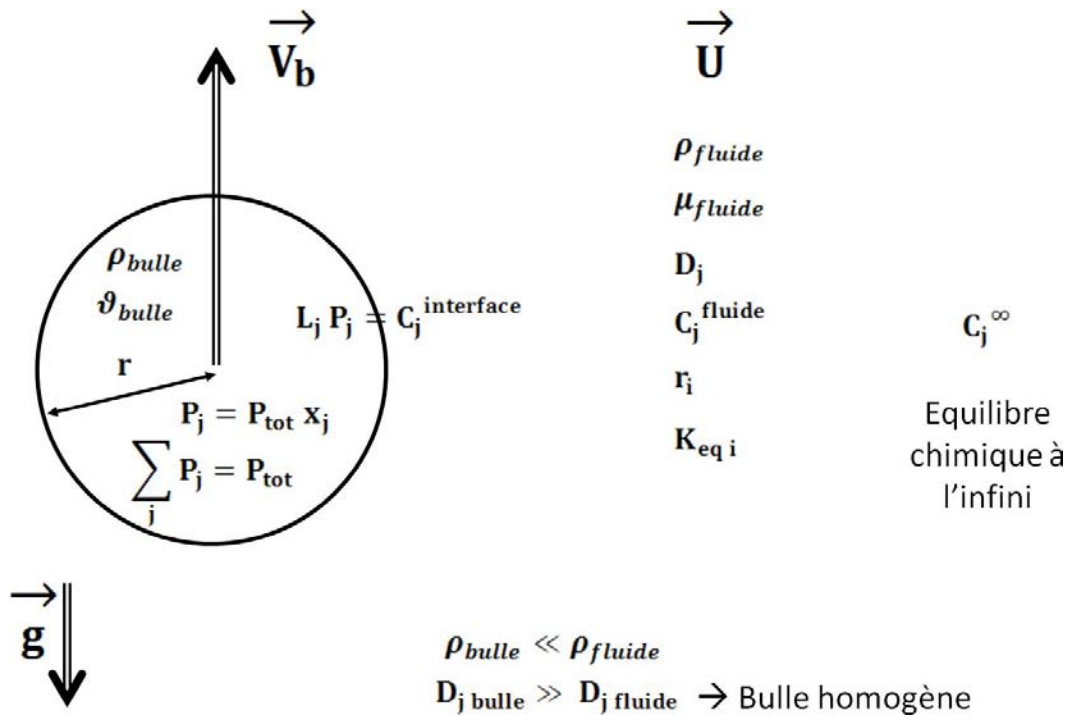


FIGURE 2.5 – Description des propriétés physiques et chimiques des deux phases.

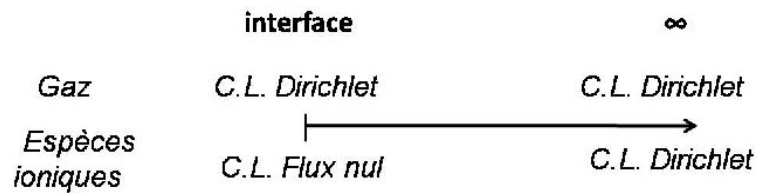


FIGURE 2.6 – Conditions aux limites associées au transfert interfacial autour d'une bulle isolée.

Les diverses propriétés physico-chimiques des phases continue et dispersée sont mentionnées sur la figure 2.5. Les coefficients de diffusion D_j *bulle* des différentes espèces j en phase gazeuse étant supérieurs de plusieurs ordres de grandeur aux coefficients de diffusion de ces mêmes espèces dissoutes dans le verre D_j *fluide*, nous pouvons considérer que la distribution spatiale des espèces dans la bulle est homogène, quelle que soit sa composition. Nous ne parlerons donc désormais que des diffusivités D_j dans la phase continue. Les simulations numériques ne concerneront que l'extérieur de la bulle, et le couplage avec la composition interne sera assurée par l'évolution des conditions aux limites. Les simulations présentées dans cette configuration de bulle isolée ne sont donc à proprement parlé que monophasiques, en milieu semi-infini. La concentration en espèce j à l'interface côté liquide (notée $C_j^{interface}$), nous est donnée par une relation d'équilibre thermochimique : $L_j P_j = C_j^{interface}$, avec P_j la pression partielle en espèce j de la bulle et L_j la solubilité de l'espèce j dans la phase continue. Nous aurons donc une condition aux limites évolutive de type Dirichlet pour le gaz à l'interface. Les espèces ioniques ne peuvent pénétrer à l'intérieur de la bulle, ce qui conduit à choisir des conditions aux limites de type flux nul au niveau de l'interface pour celles-ci. D'autre part, à l'infini, on impose un équilibre chimique, qui permet de déterminer les concentrations des différentes espèces, et donc d'imposer des conditions aux limites de type Dirichlet pour chaque espèce à la frontière du domaine de calcul. Les différentes conditions limites sont résumées sur la figure 2.6. Enfin, des réactions r_i ont lieu dans la phase continue, et ont chacune pour constante d'équilibre $K_{eq\ i}$.

Afin de mieux cerner l'influence des réactions chimiques sur le transfert de masse entre la bulle et la phase continue, nous allons une fois encore simplifier la configuration d'étude (toujours en suivant le schéma 2.3) et nous concentrer sur la zone proche de l'interface de la bulle. Nous étudierons une zone suffisamment étroite pour que l'effet de courbure de l'interface soit négligeable, nous permettant de suivre une approche 1D. Une fois les outils de prise en compte des réactions validés sur un cas ayant des solutions analytiques, nous pourrons ainsi nous intéresser aux réactions d'oxydoréduction du fer et du sulfate, propres au milieu verrier. Nous chercherons alors à établir une modélisation de l'influence des réactions sur le transfert interfacial.

Une fois le couplage diffusion + réaction étudié localement en approche 1D, nous pourrions alors revenir à l'échelle de la bulle, en utilisant une configuration 2D axisymétrique. Des outils utilisant les flux interfaciaux de matière pour faire évoluer la composition et la taille de la bulle pourront à ce moment-là être mis en place, et le phénomène de convection pourra également être pris en compte. Une étude du couplage entre convection et réaction sur le transfert sera nécessaire pour déterminer l'expression du terme source Φ_{jS} , avant d'effectuer des simulations numériques de cas prenant en compte la convection, la diffusion d'espèces et les réactions propres au verre autour d'une bulle isolée. Ces simulations numériques pourront d'ailleurs être comparées de manière qualitative à des expériences de lâcher de bulle isolée, comme celles qui ont été menées à Saint-Gobain Recherche.

Enfin, une fois l'expression du terme Φ_{jS} déterminée et les outils donnant l'évolution de composition et de taille de bulle validés, nous pourrions revenir à la configuration du problème applicatif, à savoir un nuage de bulles dans un liquide réactif. Des simulations numériques seront alors réalisées sur divers cas simples, pour vérifier la validité de l'ensemble des développements, avant d'aborder des configurations proches d'expériences menées dans des installations industrielles.

2.3 Analyse des temps caractéristiques.

L'objectif de cette section est de quantifier l'importance des phénomènes les uns par rapport aux autres, par la définition des temps caractéristiques des différents phénomènes mis en jeu lors de l'ascension d'une bulle de gaz. Nous utilisons pour cela le cas d'une bulle isolée, initialement constituée exclusivement d'espèce A . La phase continue contient également de l'espèce A , en concentration inférieure, qui peut y réagir avec d'autres espèces.

2.3.1 Ascension de la bulle.

Soit une bulle de gaz dans une fonte verrière, suivant le schéma explicatif de la figure 2.7, et supposons que :

- $\rho_{bulle} \ll \rho_{fluide}$;
- l'interface de la bulle est propre ;
- le fluide environnant est au repos : $\vec{U}_f = \vec{0}$.

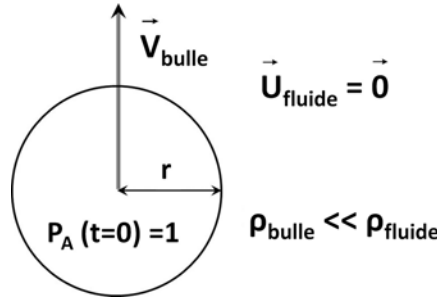


FIGURE 2.7 – Schéma d'une bulle en ascension dans une fonte immobile

Nous souhaitons déterminer la vitesse terminale de la bulle et τ_B le temps caractéristique hydrodynamique pour que la bulle atteigne sa vitesse terminale.

Pour ce faire, l'équation générale de la trajectoire (cf. équation (2.2)) est simplifiée en prenant en compte la vitesse nulle de la phase continue ($\vec{U}_f = \vec{0}$), ce qui conduit à l'expression (2.10) :

$$(\rho_b v_b + \frac{1}{2} \rho_f v_b) \frac{d\mathbf{V}_b}{dt} = (\rho_b v_b - \rho_f v_b) \mathbf{g} - 4 \pi \mu_f r \mathbf{V}_b \quad \text{avec } \rho_b \ll \rho_f$$

$$\text{d'où } \boxed{\frac{d\mathbf{V}_b}{dt} + \frac{6 \mu_f}{r^2 \rho_f} \mathbf{V}_b = -2 \mathbf{g}} \quad (2.10)$$

On peut ainsi définir $\tau_B = \frac{r^2 \rho_f}{6 \mu_f}$ tel que $\mathbf{V}_b = -2 g \tau_B (1 - \exp(-t/\tau_B))$.

L'expression de la vitesse terminale de montée de la bulle est donc la suivante :

$$\mathbf{V}_b \text{ terminale} = -2 \mathbf{g} \tau_B = -\frac{r^2 \rho_f \mathbf{g}}{3 \mu_f} \quad (2.11)$$

Dans le cas particulier d'une bulle de 1 mm de rayon à 1400 °C plongée dans du verre fondu, nous obtenons un temps caractéristique hydrodynamique : $\tau_B = 3,37 \cdot 10^{-5}$ s et une vitesse terminale d'ascension : $V_{b \text{ terminale}} = 6,61 \cdot 10^{-4}$ m/s.

2.3.2 Transfert avec convection en régime stationnaire.

Le temps caractéristique de convection en régime stationnaire correspond au temps mis par une molécule se trouvant juste en amont de la bulle pour se retrouver dans le sillage de celle-ci. Il est défini de la manière suivante :

$$\tau_{conv} = \frac{2 r}{\|\mathbf{V}_{\mathbf{b}} \text{ terminale}\|} \quad \text{avec} \quad \mathbf{V}_{\mathbf{b}} \text{ terminale} = \frac{r^2 \rho_f \mathbf{g}}{3 \mu_f}$$

Nous obtenons donc l'expression suivante :

$$\tau_{conv} = \frac{6 \mu_f}{r \rho_f \|g\|} \quad (2.12)$$

Ce temps correspond au temps nécessaire à la bulle pour remonter d'une distance égale à son rayon. Pour une estimation de ce temps caractéristique, dans le cas d'une bulle plongée dans du verre, voir les figures 2.9 et 2.10. Dans le cas représentatif d'une bulle de rayon 1 mm à 1400 °C plongée dans du verre fondu, nous obtenons un temps caractéristique de convection : $\tau_{conv} = 3,02$ s.

2.3.3 Diffusion des espèces.

Le temps caractéristique de diffusion pure en régime stationnaire est basé sur le coefficient de diffusion D_A de l'espèce considérée A . Il caractérise donc le temps nécessaire à l'espèce A pour diffuser sur une longueur caractéristique du phénomène. Pour le cas d'une bulle de rayon r , ce temps caractéristique a pour expression :

$$\tau_{D_A} = \frac{r^2}{D_A} \quad (2.13)$$

Dans le cas représentatif d'une bulle de rayon 1 mm à 1400 °C plongée dans du verre fondu, avec une diffusivité de l'espèce A de l'ordre de $5 \cdot 10^{-10}$ m²/s, nous obtenons un temps caractéristique de diffusion : $\tau_{D_A} = 2 \cdot 10^3$ s.

Le nombre de Sherwood est un nombre adimensionnel permettant de caractériser le transfert interfacial (cf. (2.14)). L'influence de la convection sur le transfert de matière engendre une augmentation du Sh_j , puisqu'il compare le flux de transfert de matière obtenu dans le cas où la convection est à l'œuvre à celui obtenu pour la diffusion seule.

$$Sh_j = \frac{\text{Flux interfacial en espèce } j \text{ avec convection + diffusion}}{\text{Flux interfacial en espèce } j \text{ avec diffusion pure}} = \frac{\iint -D_j \frac{\partial C_j}{\partial n} \Big|_S \cdot dS}{-D_j \frac{\Delta C_j}{L_c} \iint dS} \quad (2.14)$$

Pour une phase continue sans écoulement en régime instationnaire, l'équation de transport d'espèces se limite à l'expression suivante en coordonnées sphériques :

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = \frac{D_j}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_j}{\partial r} \right) \quad (2.15)$$

Le nombre de Sherwood est alors donné par résolution analytique de l'équation (2.15), en fonction du nombre adimensionnel τ_{Fj} (appelé nombre de Fourier, et $\tau_{Fj} = \frac{D_j t}{r^2}$) :

$$Sh_j = 2 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{\pi \tau_{Fj}}} \right) \quad (2.16)$$

On peut alors définir τ_x , un temps adimensionnel nécessaire pour que le nombre de Sherwood atteigne $100 + x\%$ de sa valeur en stationnaire (cf. figure 2.8). Ce τ_x est une estimation du temps caractéristique pour atteindre le régime stationnaire.

$$\tau_x = \frac{100^2}{\pi x^2} \quad (2.17)$$

On peut par exemple se servir de ce τ_x pour connaître l'avancement des phénomènes les uns par rapport aux autres. Ainsi si l'on pose $\tau_x = \tau_{conv}$, on obtient $x = 45,86\%$, ce qui montre que le phénomène de diffusion est encore loin du régime stationnaire lorsque le phénomène de convection atteint lui-même son régime stationnaire.

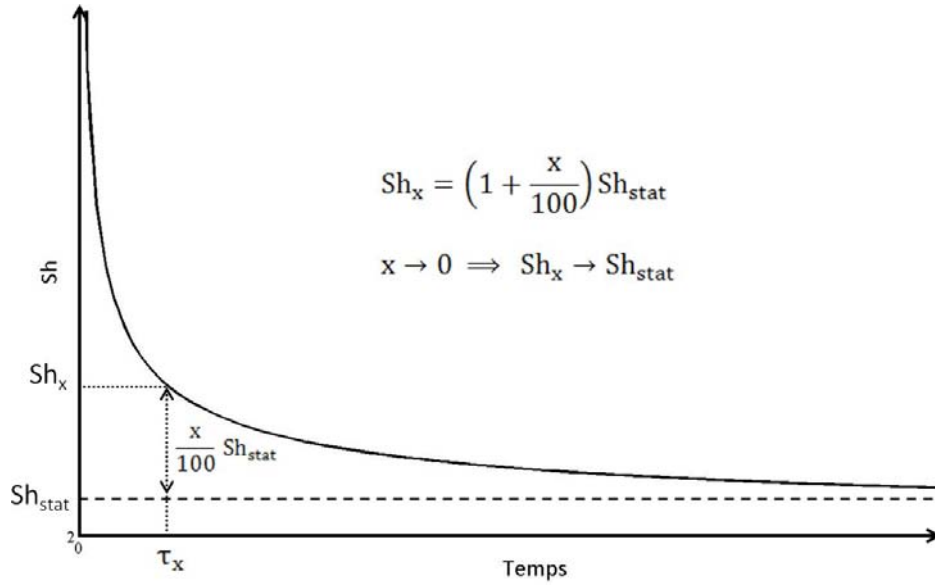


FIGURE 2.8 – Définition de τ_x et de Sh_x .

2.3.4 Effet de la convection sur le transfert interfacial.

En régime établi, Oellirich [41] a montré que l'évolution du Sherwood en fonction du Péclet se trouvait entre deux comportements limites (équations (2.18) et (2.19)), correspondant respectivement à $Re \rightarrow 0$ et $Sc \rightarrow \infty$, et $Re \rightarrow \infty$ et $Sc \rightarrow 0$.

$$Sh_j = 2 + \frac{0,651 Pe_j^{1,72}}{1 + Pe_j^{1,22}} \quad (2.18)$$

$$Sh_j = 2 + \frac{0,232 Pe_j^{1,72}}{1 + 0,205 Pe_j^{1,22}} \quad (2.19)$$

Le nombre de Péclet permet de quantifier l'influence de la vitesse de l'écoulement par rapport à celle de la diffusion d'espèces. Il est défini de la manière suivante :

$$Pe_j = Re Sc_j = \frac{\rho_f L_c U_f}{\mu_f} \frac{\nu}{D_j} = \frac{U_f L_c}{D_j} \quad (2.20)$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_f : \text{la masse volumique du fluide} \\ L_c : \text{la longueur caractéristique du système (ici le rayon de la bulle)} \\ U_f : \text{la vitesse du fluide autour de la bulle} \\ \mu_f : \text{la viscosité dynamique du fluide en Pa.s} \\ \nu_f : \text{la viscosité cinématique du fluide en m}^2/\text{s} \\ D_j : \text{le coefficient de diffusion de l'espèce considérée} \end{array} \right.$$

Du fait de la forte viscosité du verre et des très faibles coefficients de diffusion des espèces dissoutes, le transfert s'opère à faible nombre de Reynolds ($Re \approx 10^{-2} \ll 1$) et à fort nombre de Peclet ($Pe_j \approx 3 \times 10^3 \gg 1$). Or Lochiel et Calderbank [48] donnent pour le cas où $Pe_j \rightarrow \infty$ une expression asymptotique du nombre de Sherwood :

$$Sh_j = 0,651 \sqrt{\frac{Pe_j}{1 + \kappa}} \quad (2.21)$$

avec κ le rapport des viscosités dynamiques du gaz et du liquide. Dans le cas d'une bulle dans du verre : $\kappa = \frac{\mu_{gaz}}{\mu_{liq}} \ll 1$.

Dans le verre, le nombre de Reynolds est très faible et le nombre de Schmidt est grand. La corrélation (2.18) permet donc de prédire l'évolution du Sherwood.

Dans le cas d'une bulle sphérique plongée dans un écoulement rampant ($Re \ll 1$), la corrélation (2.22) est référencée par Clift *et al.* [12] :

$$Sh_j = 1 + (1 + 0,564 Pe_j^{2/3})^{3/4} \quad (2.22)$$

avec Pe_j le nombre de Péclet de l'espèce j . Cette corrélation permet de couvrir toute la gamme de Pe_j allant de $Pe_j \ll 1$ et $Sh_j = 2$ jusqu'au régime asymptotique de $Pe_j \gg 1$ et $Sh_j = 0,651\sqrt{Pe_j}$ (Lochiel et Calderbank [48]).

Aux temps très courts le transfert instationnaire est peu affecté par la convection, et l'évolution temporelle du Sherwood est identique à celle en milieu stagnant. Pour une bulle sphérique en mouvement dans un écoulement tel que le nombre de Péclet est élevé ($Pe_j \rightarrow \infty$), l'expression du nombre de Sherwood prend la forme suivante dans le régime instationnaire :

$$Sh_j = \sqrt{\frac{Pe_j}{1 + \kappa}} \left[0,117 + \left(2 \sqrt{\frac{1 + \kappa}{\pi \tau_{Fj} Pe_j}} \right)^5 \right]^{1/5} \quad (2.23)$$

Le temps adimensionnel τ_x permet de déterminer le temps nécessaire pour atteindre 100+x% de la valeur stationnaire du nombre de Sherwood, d'où :

$$Sh_x = Sh_j \left(1 + \frac{x}{100} \right)$$

ce qui nous permet d'obtenir, en prenant $\kappa \ll 1$:

$$\tau_x = \frac{4}{\pi Pe_j} \left[\left(0,651 \left(1 + \frac{x}{100} \right) \right)^5 - 0,117 \right]^{-2/5}$$

Nous pouvons donc prédire le temps nécessaire pour que le nombre de Sherwood atteigne un certain pourcentage de sa valeur en régime stationnaire. Il détermine donc un temps caractéristique de l'instationnarité du transfert de matière lorsque la convection agit. Ce temps caractéristique n'est qu'une estimation car il ne tient cependant pas compte de la variation du rayon de la bulle due au transfert interfacial. Cependant, si on prend $\tau_x = \tau_{conv}$, on obtient $x = 0,0129\%$. Ceci montre bien que le régime stationnaire de transfert par convection est atteint après τ_{conv} .

2.3.5 Transfert avec Diffusion et Réaction.

Dans le cas d'un domaine de dimension finie à une dimension dont chaque extrémité est en contact avec un réservoir infini, nous cherchons à déterminer le temps caractéristique pour que les flux aux deux extrémités se stabilisent. On considère que la diffusion est couplée à une réaction réversible à deux espèces $A \rightleftharpoons B$ avec une cinétique chimique infinie. Ce temps caractéristique noté τ_{DR_A} , est obtenu à partir de l'équation de transport/réaction de l'espèce A (cf. Annexe D), que l'on suppose limitante, en régime instationnaire : $\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{1+D}{1+K_{eq}} \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2}$ avec $D = \frac{D_B}{D_A}$ d'où :

$$\tau_{DR_A} = \frac{r^2}{D_A \left(\frac{1+D}{1+K_{eq}} \right)} \quad (2.24)$$

Nous remarquons que :

- dans le cas où $D_B > D_A$, nous avons $D > 1$ et donc $\frac{1+D}{1+K_{eq}} > 1$ ie $\tau_{DR_A} < \tau_{D_A}$
- dans le cas où $D_B < D_A$, nous avons $D < 1$ et donc $\frac{1+D}{1+K_{eq}} < 1$ ie $\tau_{DR_A} > \tau_{D_A}$

Le temps caractéristique majorant peut donc être soit le τ_{D_A} , soit le τ_{DR_A} , suivant la valeur du rapport des coefficients de diffusion des différentes espèces. Dans le cas représentatif d'une bulle de rayon 1 mm à 1400 °C plongée dans du verre fondu, avec une diffusivité de l'espèce A de l'ordre de $5 \cdot 10^{-10}$ m²/s, une solubilité de l'ordre de $2,6 \cdot 10^{-6}$ mol.m⁻³.Pa⁻¹, une constante d'équilibre de l'ordre de 10 et un rapport de diffusivités de 0,33 , nous obtenons un temps caractéristique de diffusion-réaction : $\tau_{DR_A} = 5,12 \cdot 10^3$ s.

2.3.6 Composition de la bulle.

L'échelle de temps caractéristique du transfert de matière de l'espèce gazeuse j en régime instationnaire peut être déduite de l'expression du flux en espèce i .

$$\begin{aligned} \phi_j &= -k(t) 4 \pi r^2(t) (C_j(t) - C_j^\infty) \quad \text{avec} \quad Sh_j(t) = \frac{k(t) 2 r}{D_j} \\ \text{d'où} \quad \phi_j &= -\frac{Sh_j(t) D_j}{2 r(t)} 4 \pi r^2(t) (C_j(t) - C_j^\infty) \\ \implies &\quad \boxed{\phi_j = \frac{\partial n_j}{\partial t} = -2 \pi r(t) D_j Sh_j(t) (C_j(t) - C_j^\infty)} \end{aligned} \quad (2.25)$$

or $C_j(t) = L_j P_j^{\beta_j}(t)$, et $P_j(t) = P_{tot} x_j(t)$, avec L_j la solubilité de l'espèce j , P_j la pression partielle dans la bulle, et β_j un paramètre valant 1 pour tous les constituants sauf pour l'eau ($\beta_{eau} = 1/2$) [62]. L'équation (2.25) devient alors :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_j}{\partial t} &= -2 \pi r(t) D_j Sh_j(t) (L_j P_j^{\beta_j}(t) - C_j^\infty) \\ \frac{\partial n_j}{\partial t} &= -2 \pi r(t) D_j Sh_j(t) (L_j (P_{tot} x_j(t))^{\beta_j}(t) - C_j^\infty) \end{aligned}$$

On applique l'adimensionnement suivant : $\bar{n} = \frac{n}{n_0}$, $\bar{r} = \frac{r}{r_0}$, $\bar{n}_j = \frac{n_j}{n_0} = x_j \bar{r}^3$, $\bar{t} = \frac{t}{\tau}$, $\bar{Sh}_j = \frac{Sh_j}{Sh_{j,0}}$, et enfin on introduit la saturation : $Sa_{j,0} = C_j^\infty / (L_j P_{tot}^{\beta_j})$, en supposant que la bulle est constituée de l'espèce j uniquement. On obtient alors :

$$\frac{1}{\tau} \frac{\partial \bar{n}_j}{\partial \bar{t}} = -\frac{3 D_j L_j Sh_{j,0} R T P_{tot}^{\beta_j-1}}{2 r_0^2} \bar{r}(t) \bar{Sh}_j(t) (x_j^{\beta_j}(t) - Sa_{j,0}) \quad (2.26)$$

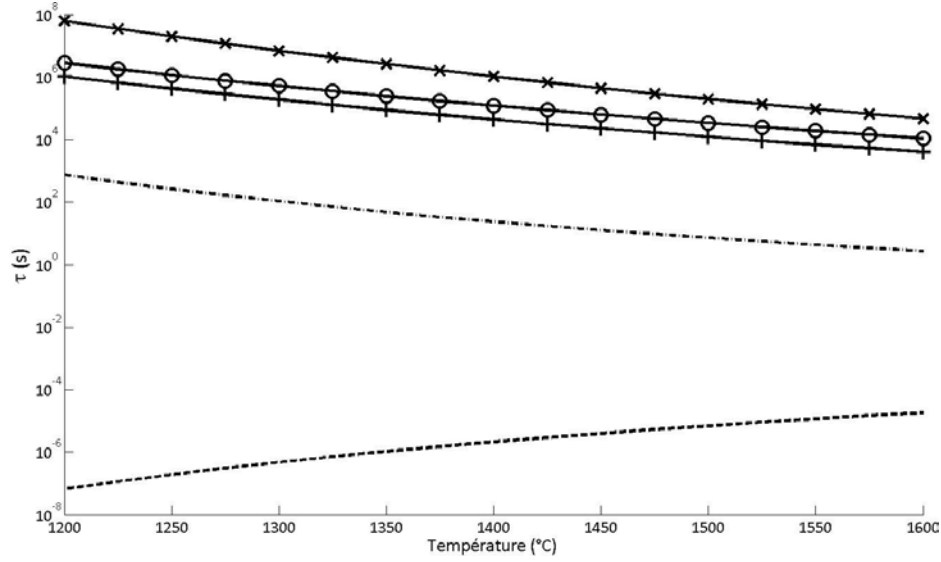


FIGURE 2.9 – Evolution des différents temps caractéristiques en fonction de la température de la fonte, pour une bulle de 1 mm de rayon, lorsque la seule réaction se déroulant dans la fonte est l’oxydo-réduction du fer : — : τ_B hydrodynamique ; —·— : τ_{conv} convection ; —+— : $\tau_{D_{O_2}}$ diffusion de l’ O_2 ; —×— : τ_{O_2} transfert interfacial de l’ O_2 ; —○— : $\tau_{D_{RO_2}}$ diffusion de l’ O_2 avec réaction du fer.

$$\tau_j = \frac{2 r_0^2 P_{tot}^{1-\beta_j}}{3 D_j L_j Sh_{j,0} R T} \quad (2.27)$$

Cette analyse est décrite dans l’article de Pigeonneau *et al.* [60] et peut être menée pour chaque espèce constituant la bulle. Dans le cas représentatif d’une bulle de rayon 1 mm à 1400 °C plongée dans du verre fondu, avec une diffusivité de l’espèce A de l’ordre de $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et une solubilité de l’ordre de $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$, nous obtenons un temps caractéristique de transfert de l’espèce A : $\tau_A = 1,81 \cdot 10^4 \text{ s}$.

2.3.7 Effet de la température sur les temps caractéristiques.

Nous avons calculé ces différents temps caractéristiques pour diverses températures, dans le cas où l’on considèrerait la réaction d’oxydo-réduction du fer (cf. figure 2.9), ou celle du sulfate (cf. figure 2.10). L’analyse des tendances nous permet de dégager un certain nombre de remarques qui seront utiles pour la suite, notamment sur la partie expérimentale. Ainsi nous pouvons voir dans les deux cas que le temps caractéristique de l’hydrodynamisme est très faible ($\sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ s}$ à 1400 °C), ce qui permet, pour des expériences de plusieurs minutes sur une bulle, de considérer que la bulle atteint sa vitesse terminale dans les tout premiers instants de son ascension. On remarque également que τ_{conv} est de l’ordre de la seconde aux alentours de 1400 °C, ce qui signifie qu’une bulle ascensionnelle mettra environ 1 seconde pour monter sur distance égale à son diamètre. Concernant les temps caractéristiques de diffusion (bulle fixe), ils sont pour le fer comme pour le sulfate extrêmement longs (de l’ordre de 10^5 s à 1400 °C), ce qui montre que l’on devra attendre très longtemps pour atteindre un régime stationnaire en diffusion pure. Nous serions donc contraint d’effectuer des expériences sur plusieurs heures, voire plusieurs jours. Enfin, nous pouvons observer une différence entre le cas du fer et celui du sulfate, à savoir que les temps caractéristiques de diffusion + réaction et de diffusion seule gardent un rapport constant pour le fer, alors que la réaction du sulfate augmente clairement le temps caractéristique. Ceci peut s’expliquer

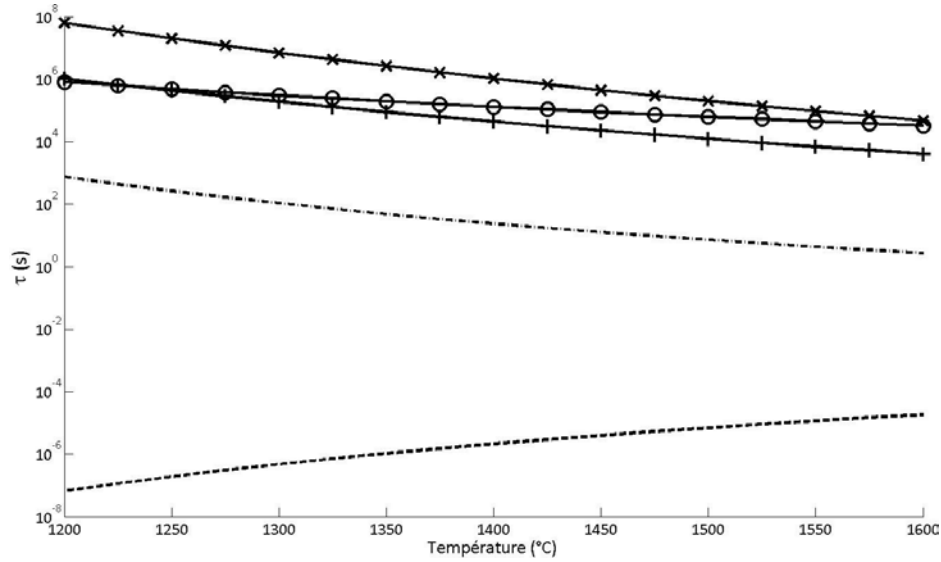


FIGURE 2.10 – Evolution des différents temps caractéristiques en fonction de la température de la fonte, pour une bulle de 1 mm de rayon, lorsque la seule réaction se déroulant dans la fonte est l’oxydo-réduction du sulfate : — : τ_B hydrodynamique ; —○— : τ_{conv} convection ; —+— : $\tau_{D_{O_2}}$ diffusion de l’ O_2 ; —×— : τ_{O_2} transfert interfacial de l’ O_2 ; —○— : $\tau_{D_{RO_2}}$ diffusion de l’ O_2 avec réaction du sulfate.

par les valeurs des constantes d’équilibre, puisque celle du fer est de l’ordre de 10, tandis que celle du sulfate est de l’ordre de 100 : la réaction du sulfate est plus marquée dans le sens de la consommation de l’oxygène, ce qui ralentira d’autant plus l’établissement du profil de concentration.

2.4 Bilan.

Dans la section précédente, il a été montré que le temps caractéristique hydrodynamique était très court par rapport aux autres phénomènes. Une bulle lâchée dans du verre liquide atteint donc quasiment instantanément sa vitesse terminale d’ascension en regard des autres phénomènes. C’est pourquoi nous considérerons dans la suite de ce manuscrit le cas de bulles évoluant à vitesse constante dans les simulations tenant compte de la convection. L’étude des temps caractéristiques a également pu nous donner des informations sur la rapidité des différents phénomènes influençant le transfert de matière, à atteindre leur régime stationnaire. L’établissement du phénomène de convection étant beaucoup plus rapide que ceux de la diffusion et de la réaction, nous allons donc dans un premier temps étudier le couplage diffusion + réaction.

Chapitre 3

Etude locale autour de l'interface d'une bulle (Approche 1D).

Conformément à la démarche générale décrite dans le chapitre précédent, l'étude se concentre désormais sur le couplage des phénomènes de diffusion et de réaction. En se plaçant près de l'interface, les effets de courbure de celui-ci deviennent négligeables, rendant possible l'utilisation de l'approche 1D sur laquelle est basée ce chapitre. Dans un premier temps, le code de simulation numérique utilisé sera décrit, puis une étude théorique du couplage diffusion-réaction à l'aide d'une réaction réversible simple sera détaillée. Elle permettra de valider le code et de mettre en place des outils qui pourront être utilisés par la suite pour les réactions plus complexes de la fonte verrière, à savoir l'oxydoréduction du fer et du sulfate. Dans le but d'évaluer un des termes intervenant dans l'expression du terme source Φ_{jS} , un modèle de comportement du transfert de matière interfacial sera ensuite établi, dans le cas d'une bulle d'oxygène plongée dans une fonte où seule la réaction du fer a lieu. En parallèle de ces études numériques, des campagnes expérimentales d'évaluation des coefficients de diffusion de l'oxygène, également fondées sur une approche 1D, ont été menées. La mise en place du protocole expérimental, les différentes expériences menées et leur exploitation seront alors présentées.

3.1 Présentation du code de simulation numérique JADIM.

Nos simulations numériques ont été réalisées avec le code JADIM, développé au sein de l'IMFT. Ce code est particulièrement bien adapté pour l'étude fine de l'hydrodynamique autour de bulles. Il permet de résoudre directement les équations de Navier-Stokes complètes couplées au transport des espèces en solution dans le liquide.

Les équations qui régissent l'hydrodynamique sont résolues en variables primitives sous la formulation vitesse-pression pour un système de coordonnées curvilignes orthogonales. La discrétisation spatiale se base sur un maillage décalé (cf. figure 3.1). Ceci signifie que les scalaires, tels que la pression ou les concentrations, sont calculés au centre de la maille tandis que les vecteurs le sont sur les faces de la maille considérée. Les équations sont intégrées dans l'espace avec une méthode de type volumes finis (précision au second ordre). L'avancement en temps est réalisé à l'aide d'un algorithme de Runge-Kutta/Crank-Nicolson, précis à l'ordre deux, alors que l'équation de continuité qui assure l'incompressibilité est satisfaite à la fin de chaque pas de temps par la résolution d'une équation de Poisson pour le potentiel auxiliaire. Le code JADIM est décrit plus en détails dans [50] et [45].

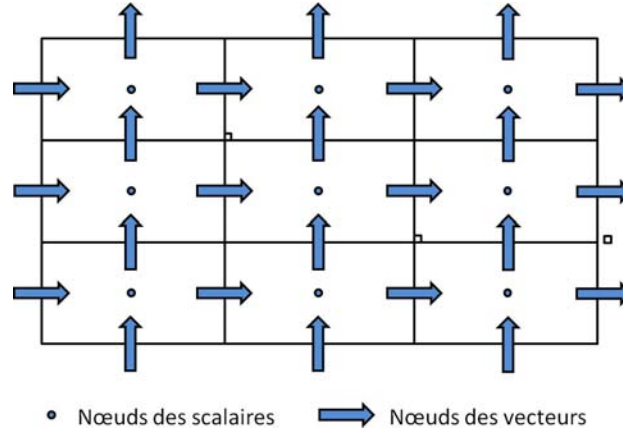


FIGURE 3.1 – Description du principe d'un maillage décalé : les scalaires sont calculés au centre des mailles et les vecteurs sur les faces.

Les équations régissant l'écoulement ont été couplées aux équations de transport d'espèce par les travaux successifs de Haroun ([36], [35]) et Sarrot [58]. Une équation de transport d'espèce est résolue pour chacune des N_s espèces chimiques χ_j considérées. La présence des N_r réactions chimiques se déroulant dans la phase continue est modélisée par le terme source Φ_j . Nous effectuons des simulations numériques directes, résolvant le système d'équations suivant dans chaque maille du domaine de calcul :

$$\begin{cases} \nabla \cdot \mathbf{U}_f = 0 \\ \rho \left(\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{U}_f + \nabla \cdot (\mathbf{U}_f \mathbf{U}_f) \right) = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu (\nabla \mathbf{U}_f + \nabla \mathbf{U}_f^t)) + \rho \mathbf{g} \\ \frac{\partial}{\partial t} [\chi_j] + \nabla \cdot ([\chi_j] \mathbf{U}_f) = \nabla \cdot (D_j \nabla [\chi_j]) + \Phi_j \end{cases} \quad (3.1)$$

avec \mathbf{U}_f la vitesse du fluide, p la pression du fluide, ρ la masse volumique du fluide, \mathbf{g} l'accélération de la pesanteur, $[\chi_j]$ la concentration molaire en espèce χ_j , et D_j le coefficient de diffusion de l'espèce chimique χ_j . Cette formulation de l'équation de transport des espèces est possible dans le cadre de forte dilution, comme cela a été précisé dans la section 1.2.3. Ceci étant notre cas, les phénomènes d'interdiffusion entre les différentes espèces sont donc négligés. La résolution des équations (3.1) sera complétée par les conditions aux limites.

La formulation des réactions a été choisie de manière à ce que chaque espèce χ_j y intervienne. Cela permet d'avoir une formulation indépendante du nombre d'espèces et du nombre de réactions chimiques. Comme vu dans l'introduction du chapitre 2, le terme source Φ_j s'exprime en fonction des avancements de réaction v_i :

$$\Phi_j = \frac{d[\chi_j]}{dt} = \sum_{i=1}^{N_r} (\delta_{ij} - \gamma_{ij}) v_i \quad \text{avec :} \quad v_i = k_i^+ \prod_{j=1}^{N_s} [\chi_j]^{g_{ij}} - k_i^- \prod_{j=1}^{N_s} [\chi_j]^{d_{ij}}$$

Les valeurs de γ_{ij} et δ_{ij} sont fixées par les coefficients stœchiométriques des réactifs et des produits de la réaction r_i pour l'espèce χ_j . Par exemple, si nous considérons un cas avec 2 réactions et 4 espèces, elles seront écrites de la manière suivante :

$$\begin{cases} \gamma_{11} \chi_1 + \gamma_{12} \chi_2 + \gamma_{13} \chi_3 + \gamma_{14} \chi_4 \xrightleftharpoons[k_1^-]{k_1^+} \delta_{11} \chi_1 + \delta_{12} \chi_2 + \delta_{13} \chi_3 + \delta_{14} \chi_4 \quad (\text{réaction n°1}) \\ \gamma_{21} \chi_1 + \gamma_{22} \chi_2 + \gamma_{23} \chi_3 + \gamma_{24} \chi_4 \xrightleftharpoons[k_2^-]{k_2^+} \delta_{21} \chi_1 + \delta_{22} \chi_2 + \delta_{23} \chi_3 + \delta_{24} \chi_4 \quad (\text{réaction n°2}), \end{cases}$$

Les γ_{ij} et les δ_{ij} sont donc nuls si l'espèce χ_j n'intervient pas dans la réaction r_i .

Les ordres de réaction des espèces χ_j sont modélisés à l'aide des coefficients g_{ij} (lorsque l'espèce est un réactif) et d_{ij} (lorsque l'espèce est produite). De même que les γ_{ij} et les δ_{ij} , les ordres de réaction seront nuls si l'espèce χ_j n'intervient pas effectivement dans la cinétique de la réaction r_i . Les cinétiques chimiques de la réaction r_i sont prises en compte dans le sens direct par les termes k_i^+ , et dans le sens indirect par les k_i^- .

3.2 Etude théorique du couplage diffusion + réaction en 1D sphérique.

La démarche nous amenant à étudier dans un premier temps le couplage diffusion et réaction chimique dans une configuration 1D a été décrite dans le chapitre 2. Dans cette section, nous allons dans un premier temps valider la prise en compte des réactions, implémentée par Yacine Haroun ([36], [35]) puis généralisée par Vincent Sarrot lors d'un post-doc qui a précédé cette thèse [58], avant d'étudier les réactions propres au milieu verrier. Pour cela le cas d'une réaction réversible simple : $A \rightleftharpoons B$ a été choisie. Ceci permet d'obtenir des solutions analytiques auxquelles nous pouvons comparer les résultats obtenus avec le code JADIM. Le verre fondu est d'ailleurs le siège de deux réactions principales d'oxydo-réduction que nous étudierons par la suite dans ce chapitre. Ces deux réactions sont également réversibles, mais ne permettent pas de remonter à une solution analytique du fait de leur stœchiométrie.

3.2.1 Validation du code JADIM pour la réaction $A \rightleftharpoons B$.

Cette section est consacrée à des cas où seules la diffusion des espèces et une réaction chimique réversible du type $A \rightleftharpoons B$ ont lieu. Les constantes cinétiques dans le sens de la production de B et de la production de A sont respectivement notées k^+ et k^- . La réaction atteint son équilibre lorsque les concentrations molaires de A et B vérifient $K_{eq} = k^+/k^- = C_B/C_A$.

Choix du système de coordonnées.

L'étude monodimensionnelle des phénomènes de diffusion massique et de réaction chimique entre plusieurs espèces est menée pour une bulle sphérique de rayon constant. Pour justifier la démarche suivie par la suite dans ce chapitre, nous allons démontrer ici qu'en ce qui concerne les équations de transport/réaction, on peut passer des équations en coordonnées sphériques à celles en coordonnées cartésiennes par un simple changement de variable, lorsqu'une réaction du type $A \rightleftharpoons B$ est considérée. Pour cela nous écrivons tout d'abord les équations en coordonnées sphériques :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = D \nabla^2 \psi + R$$

Rappel : expression du laplacien en coordonnées sphériques

$$\nabla^2 f = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \phi} \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2 \sin \phi} \left(\sin \phi \frac{\partial f}{\partial \phi} \right)$$

Si on se place dans le cas géométrique avec une symétrie sphérique, le système d'équations est indépendant de θ et ϕ , d'où l'équation de transfert/réaction :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = D \nabla^2 \psi + R = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + R$$

dans le cas d'une réaction : $A \rightleftharpoons B$, nous obtenons donc les équations suivantes :

$$\boxed{\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + R_A} \quad (3.2)$$

$$\text{et} \quad \boxed{\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_B}{\partial r} \right) + R_B} \quad (3.3)$$

$$\text{avec :} \quad R_A = k^- C_B - k^+ C_A = -R_B$$

On applique le changement de variable suivant : $C_A = C_A^*/r$ et $C_B = C_B^*/r$ dans (3.2) et (3.3), qui deviennent :

$$\boxed{\frac{\partial C_A^*}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial r^2} + k^- C_B^* - k^+ C_A^*} \quad (3.4)$$

$$\boxed{\frac{\partial C_B^*}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B^*}{\partial r^2} - k^- C_B^* + k^+ C_A^*} \quad (3.5)$$

Les équations (3.4) et (3.5) sont formellement équivalentes au cas cartésien ($r \rightarrow y$). Ainsi, par un simple changement de variable, les résultats obtenus en 1D cartésien pourront être transposés au 1D sphérique.

Adimensionnement des équations de transport d'espèces.

Pour effectuer cet adimensionnement, nous partons tout d'abord des équations de transport/réaction des espèces A et B :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} - (k^+ C_A - k^- C_B) \quad \text{et} \quad \frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} + (k^+ C_A - k^- C_B)$$

Puis les changements de variable suivants : $\theta_A = \frac{C_A}{C_{AL}}$, $\theta_B = \frac{C_B}{K_{eq} C_{AL}}$, $\zeta = y/L$ et $t^* = \frac{D_A}{L^2} t$ sont appliqués à ces équations, ce qui permet d'obtenir les équations adimensionnées suivantes :

$$\frac{\partial \theta_A}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 \theta_A}{\partial \zeta^2} - \underbrace{\frac{k^+ L^2}{D_A}}_{\kappa_A^2} (\theta_A - \theta_B) \quad \Longrightarrow \quad \boxed{\frac{\partial \theta_A}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 \theta_A}{\partial \zeta^2} - \kappa_A^2 (\theta_A - \theta_B)} \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial \theta_B}{\partial t^*} = \underbrace{\frac{D_B}{D_A}}_D \frac{\partial^2 \theta_B}{\partial \zeta^2} + \underbrace{\frac{k^- L^2}{D_B}}_{\kappa_B^2} \underbrace{\frac{D_B}{D_A}}_D (\theta_A - \theta_B) \quad \Longrightarrow \quad \boxed{\frac{\partial \theta_B}{\partial t^*} = D \frac{\partial^2 \theta_B}{\partial \zeta^2} + \kappa_B^2 D (\theta_A - \theta_B)} \quad (3.7)$$

Le détail des calculs est présenté en Annexe F.1. Ces calculs font apparaître différents paramètres adimensionnels qui nous serviront par la suite :

$$\begin{cases} K_{eq} = k^+/k^- , \\ D = D_B/D_A , \\ \kappa_A = \sqrt{k^+ L^2/D_A} , \\ \kappa_B = \sqrt{k^- L^2/D_B} . \end{cases}$$

Le paramètre K_{eq} correspond à la constante d'équilibre de la réaction, D au rapport des coefficients de diffusion des deux espèces en présence, tandis que κ_A et κ_B (nombres de Damköhler) comparent les constantes cinétiques aux temps caractéristiques de diffusion.

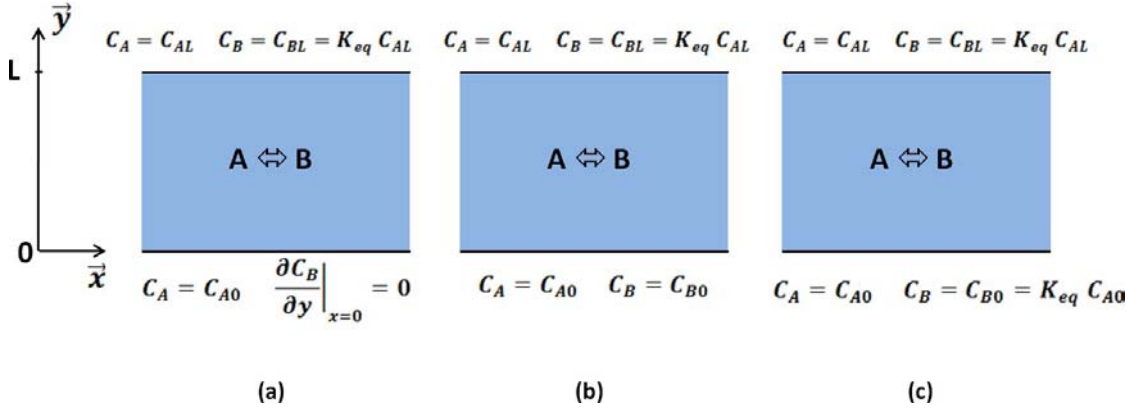


FIGURE 3.2 – Définition des conditions limites pour les différents cas de validation.

Validation en régime stationnaire.

• Diffusion et Réaction chimique de cinétique finie. Dans tous les cas présentés, les deux espèces A et B sont considérées à l'équilibre chimique en $y = L$, et le flux de matière de l'espèce A à l'interface ($y = 0$) est à déterminer. La figure 3.2 présente trois configurations de conditions aux limites associées aux différentes solutions présentées ci-dessous. Nous cherchons à résoudre le problème de la diffusion d'un gaz dissous A réagissant avec une espèce en solution non-volatile (espèce ionique dans le cas du verre). Ainsi, la condition à la limite C_{A0} est connue par l'équilibre thermodynamique à l'interface qui est fonction de la solubilité du gaz dans la fonte verrière. Ceci correspond au jeu de conditions aux limites du schéma (a) de la figure 3.2. Les équations sont résolues après application de l'adimensionnement présenté au paragraphe précédent. On a donc $\theta_A = \theta_B$ lorsque l'équilibre chimique est atteint. Pour obtenir une solution exacte de ce cas en régime stationnaire, nous avons tout d'abord résolu analytiquement la situation la plus simple où les quatre conditions aux limites sont de type Dirichlet (schéma (b) de la figure 3.2). La solution analytique de cette configuration, dont le calcul est détaillé en Annexe B, est synthétisée par les équations (3.8) et (3.9). Le nombre adimensionnel ω^2 est appelé nombre de Damköhler et correspond à la somme des deux paramètres adimensionnels κ_A^2 et κ_B^2 que l'on a définis au paragraphe précédent. Ensuite, il faut résoudre numériquement une équation non-linéaire (3.10), afin d'astreindre la valeur de C_{B0} de telle sorte que la condition de flux nul en $y = 0$ pour l'espèce B soit bien respectée (condition limite du schéma 3.2.a.). En remplaçant cette valeur de la condition limite dans l'expression analytique de θ_A et θ_B , on obtient la solution exacte du problème de diffusion réaction autour d'une bulle, qui peut être comparée aux résultats de simulation (cf. figure 3.3). On en déduit finalement la valeur du flux de A à l'interface en calculant la valeur de $\frac{\partial \theta_A}{\partial \zeta}$ en $\zeta = 0$. Les constantes E, F, G, H, I, J , et les coefficients de la fonction $f(\zeta)$ sont déterminés grâce aux conditions limites (cf. Annexe B).

$$\theta_A = G \cosh(\omega \zeta) + H \sinh(\omega \zeta) + \frac{f(\zeta)}{\omega^2} \quad (3.8)$$

$$\theta_B = I \cosh(\omega \zeta) + J \sinh(\omega \zeta) + \frac{f(\zeta)}{\omega^2} \quad (3.9)$$

$$J \omega + \frac{k^- L^3 E}{D_A D_B \omega^2 C_{AL}} = 0 \quad (3.10)$$

$$\text{avec : } \omega^2 = \frac{k^+ L^2}{D_A} + \frac{k^- L^2}{D_B}$$

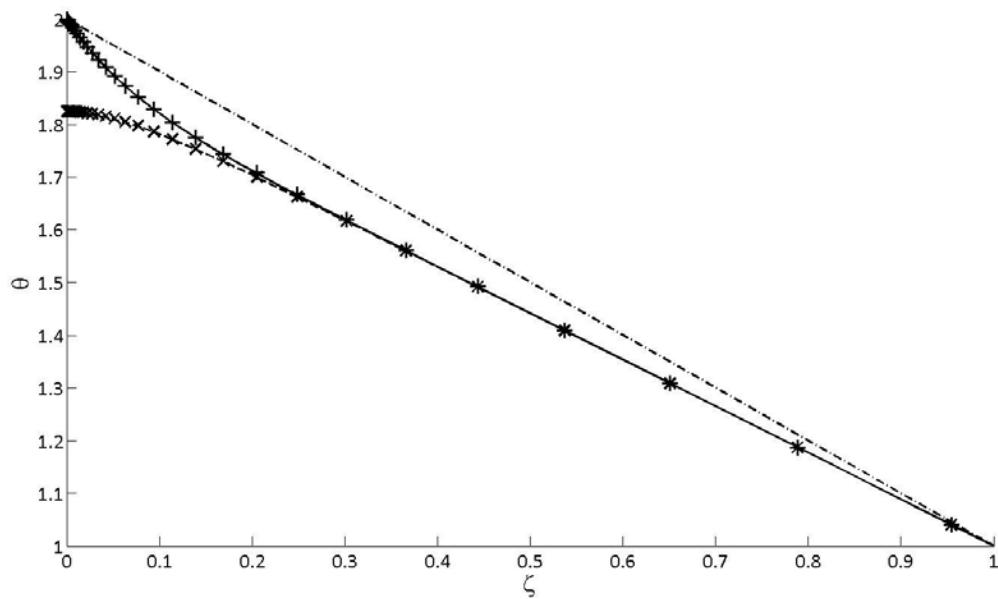


FIGURE 3.3 – Evolution spatiale des concentrations adimensionnées en régime stationnaire : $+$: θ_A JADIM ; \times : θ_B JADIM ; $--$: θ_A analytique en cinétique chimique finie ; $—$: θ_B analytique en cinétique chimique finie ; $- \cdot -$: $\theta_A = \theta_B$ équilibre chimique (solution pour une cinétique chimique infinie).

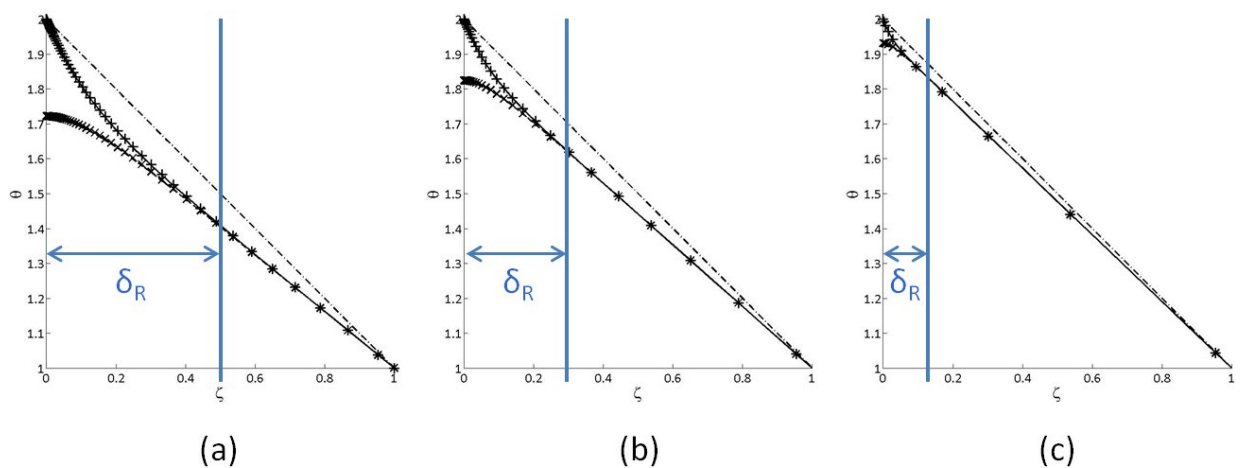


FIGURE 3.4 – Evolution spatiale des concentrations adimensionnées en régime stationnaire pour différentes valeurs de ω : (a) $\omega = 8,66$, (b) $\omega = 15$, (c) $\omega = 42,43$, δ_R étant l'épaisseur de la couche limite massique réactive.

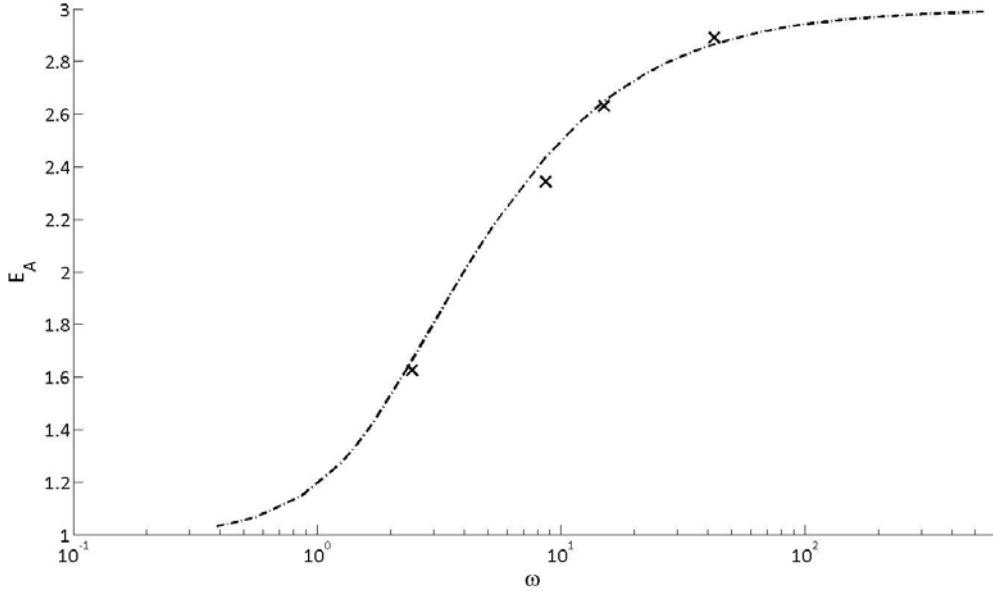


FIGURE 3.5 – Evolution du facteur d'accélération en fonction de ω dans le cas $K_{eq} = 10$ et $D_B/D_A = 0,5$: \circ : diffusion pure ($\omega \rightarrow 0$) ; \times : JADIM ; $-\cdot-$: solution exacte pour une cinétique chimique finie en régime stationnaire.

On observe sur la figure 3.3 que le déséquilibre chimique est confiné dans une couche limite proche de l'interface alors qu'une grande partie du liquide reste à l'équilibre correspondant à $\theta_A = \theta_B$. L'épaisseur de cette couche limite massique diminue lorsque l'on augmente les constantes cinétiques k^+ et k^- et varie comme ω^{-1} (cf. figure 3.4). Cela correspond à une couche limite "réactive" dans laquelle la réaction a lieu. Le fait que la couche limite varie en ω^{-1} peut également être vérifiée par un argument dimensionnel. Si l'on modifie l'adimensionnement de la distance ζ dans les équations (3.6) et (3.7) pour y faire intervenir une échelle δ au-delà de laquelle la diffusion devient prépondérante, alors l'équilibre des termes de diffusion et de réaction chimique montre que l'échelle δ doit être de l'ordre de κ_A^{-1} pour l'équation (3.6) et de κ_B^{-1} pour l'équation (3.7). Or le paramètre ω est directement relié aux paramètres κ_A et κ_B par la relation : $\omega^2 = \kappa_A^2 + \kappa_B^2$. On retrouve bien avec cette analyse dimensionnelle l'évolution de la couche limite en ω^{-1} .

• **Diffusion et Réaction chimique de cinétique infiniment rapide.** Si l'on fait tendre ω vers l'infini (réaction infiniment rapide), on obtient alors les conditions limites représentées sur le schéma (c) de la figure 3.2. En effet, la couche limite qui contient le déséquilibre chimique tend vers une épaisseur nulle et les concentrations θ_A et θ_B sont telles que $K_{eq} = k^+/k^- = \theta_B/\theta_A$ jusqu'à la condition à la limite en $\eta = 0$. En se plaçant en régime stationnaire et en utilisant l'hypothèse de cinétique infiniment rapide ($\forall \eta, K_{eq} = \theta_B/\theta_A$), nous en déduisons les expressions analytiques des concentrations adimensionnées θ_A et θ_B (cf. Annexe C) :

$$\theta_A = \left(1 - \frac{C_{A0}}{C_{AL}}\right) \zeta + \frac{C_{A0}}{C_{AL}} = \theta_B \quad (3.11)$$

Le flux total de l'espèce A en $\zeta = 0$ est alors obtenu en faisant la somme du flux par diffusion de A auquel on ajoute le flux de l'espèce B . En effet, avec l'hypothèse de couche limite de déséquilibre chimique d'épaisseur nulle, les moles de l'espèce A sont transférées soit sous forme A soit sous forme B , c'est-à-dire transformées instantanément par la réaction chimique (réaction de surface). C'est la valeur asymptotique du flux à l'interface de gaz dissous lorsque la cinétique est infiniment rapide.

• **Comparaison des résultats.** Il est nécessaire de vérifier que la solution analytique obtenue dans le cas de cinétique chimique finie tendait bien vers la solution analytique obtenue dans le cas de cinétique chimique infinie, lorsque l'on faisait tendre la cinétique chimique vers l'infini (autrement dit $\omega \rightarrow \infty$). En effet, cela ne semble pas évident du fait des hypothèses de départ différentes pour chacun de ces deux cas.

Nous avons pu prouver analytiquement (le calcul est détaillé en Annexe E) que :

$$\theta_A(\zeta) = G \cosh(\omega \zeta) + H \sinh(\omega \zeta) + \frac{f(\zeta)}{\omega^2} \xrightarrow{\omega \rightarrow \infty} \theta_A(\zeta) = \left(1 - \frac{C_{A0}}{C_{AL}}\right) \zeta + \frac{C_{A0}}{C_{AL}}$$

cinétique chimique finie cinétique chimique infinie

L'augmentation du transfert de A par la présence d'une réaction chimique peut être caractérisée par un facteur d'accélération E_A en comparant le flux interfacial lorsqu'il y a réaction au flux interfacial du cas de diffusion pure (équation (3.12), voir par exemple [56] et [18]). Nous présentons des résultats ici pour le cas $K_{eq} = 10$ et $D = D_B/D_A = 0,2$. D'autre part, on connaît la limite asymptotique du facteur d'accélération pour ω tendant vers zéro : $E_A = 1$, puisque l'on revient à un problème de diffusion pure lorsque la cinétique devient très lente.

$$E_A = \frac{\phi_A|_0 \text{ avec réaction}}{\phi_A|_0 \text{ en diffusion pure}} = \frac{1}{1 - C_{A0}/C_{AL}} \frac{\partial \theta_A}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=0} \quad (3.12)$$

Sur la figure 3.5, on voit clairement l'évolution monotone du facteur d'accélération issue de la solution exacte du problème stationnaire, et l'excellent accord entre les simulations numériques menées avec le code JADIM et les prédictions théoriques.

Validation en régime instationnaire.

Ces derniers cas de validation correspondent au transfert réactif en régime instationnaire à partir d'une condition initiale telle que le déséquilibre chimique se situe uniquement à l'interface. On considère alors que les concentrations C_A et C_B sont à l'équilibre chimique dans tout le domaine à $t = 0$. L'adimensionnement utilisé pour ce cas diffère de celui de la précédente. On pose $\gamma_A = \frac{C_A(y,t) - C_A^\infty}{C_{A0} - C_A^\infty}$, $\gamma_B = \frac{C_B(y,t) - C_B^\infty}{C_{B0} - C_B^\infty}$. Dans le cas d'un milieu infini (jeu de conditions aux limites du schéma (c) de la figure 3.2 avec $L \rightarrow \infty$), on peut trouver une solution analytique auto-similaire en faisant l'hypothèse de réaction infiniment rapide. En faisant le changement de variable classique $\eta = \frac{y}{\sqrt{4 D_A t}}$, nous obtenons ainsi la solution analytique suivante :

$$\gamma_A = \operatorname{erfc}(\eta \sqrt{\kappa_K}) = \gamma_B \quad (3.13)$$

avec : $D = \frac{D_B}{D_A}$ et $\kappa_K = \frac{1+K_{eq}}{1+D K_{eq}}$. Si la réaction chimique n'est pas prise en compte, on retrouve la solution de diffusion pure en milieu semi-infini qui est aussi une solution auto-similaire. Le cas général d'une cinétique finie a été abordé dans [79]. Les évolutions spatio-temporelles de concentration adimensionnée en espèce A (γ_A en fonction de η) pour différentes cinétiques chimiques de la réaction sont comparées sur la figure 3.6. Pour chaque cas, on a changé les constantes cinétiques k^+ et k^- en conservant K_{eq} constante ($K_{eq} = 10$).

Les conditions limites de la solution exacte se situent en $y = 0$ et en $y = \infty$ alors que les simulations numériques ont été effectuées sur un domaine de taille finie, à savoir $y = 0$ et $y = L$. Il faut donc comparer les résultats pour des temps suffisamment courts, tant que la condition limite en $y = L$ n'influence pas le résultat du calcul numérique.

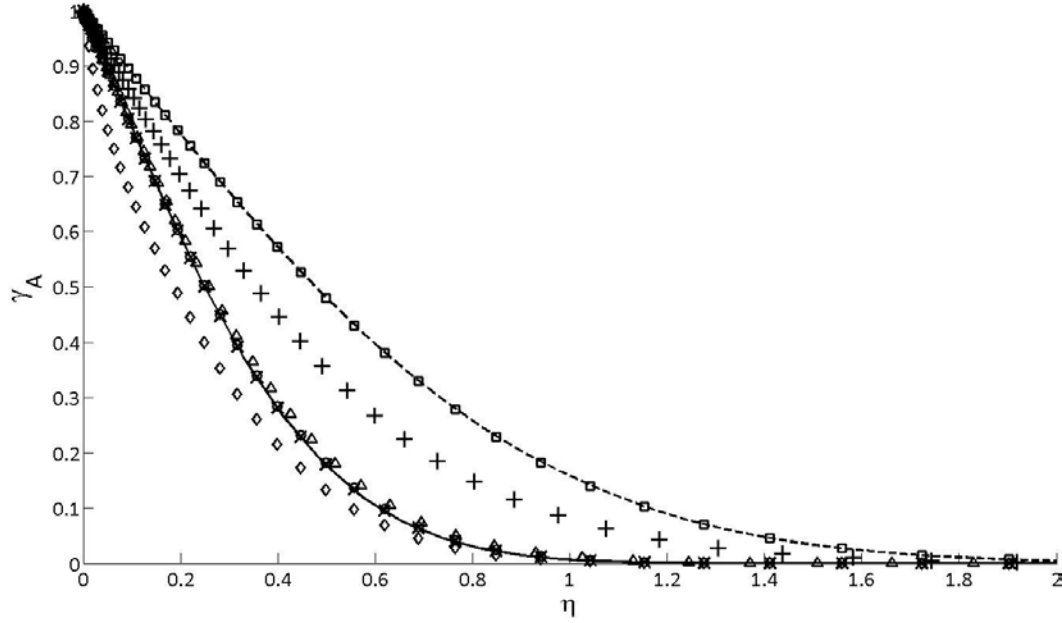


FIGURE 3.6 – Profils adimensionnels de concentration : \times : $\omega = 670,82$; \circ : $\omega = 474,34$; \triangle : $\omega = 54,77$; $+$: $\omega = 17,32$; \square : $\omega = 0$; \diamond : $\omega = 670,82$ avec une condition de flux nul en $y = 0$ pour B ; --- : solution analytique diffusion pure ; — : solution analytique (3.13).

On remarque que pour des cinétiques très lentes, la solution de diffusion pure est très satisfaisante alors que pour des cinétiques rapides (ici $\omega > 50$), les résultats obtenus avec JADIM sont très proches de la solution analytique en cinétique infinie. Pour des cinétiques intermédiaires, les résultats se répartissent entre ces deux comportements limites. Dans ces cas, la solution n'est pas auto-similaire à tous les instants : aux temps courts, la solution est proche du régime de diffusion pure puis la réaction chimique déplace les profils vers une courbe maîtresse qui dépend des différents paramètres du phénomène. Les courbes obtenues avec JADIM correspondent toutes à des conditions limites de type Dirichlet pour les deux espèces, sauf la courbe représentée par des \diamond sur la figure 3.6, qui prend en compte une condition aux limites de type flux nul en $y = 0$ pour l'espèce B . On remarque que ce profil présente une pente à l'origine plus forte que pour le cas de conditions aux limites de type Dirichlet en cinétique chimique infinie.

Nos simulations effectuées avec JADIM, lorsque l'on prend en compte la diffusion et une réaction chimique du type $A \rightleftharpoons B$, ont montré une très bonne correspondance avec les solutions analytiques, que ce soit pour les concentrations ou les flux, et ce aussi bien en régime permanent qu'en régime instationnaire. Ceci permet de valider la précision spatiale et temporelle du code.

Evolution du facteur d'accélération.

La courbe d'évolution du facteur d'accélération en fonction du paramètre adimensionnel ω (figure 3.5) a été tracée au paragraphe 3.2.1 dans le cas où $K_{eq} = 10$. Désormais nous allons étudier l'évolution du facteur d'accélération pour différentes valeurs de K_{eq} . Lorsque la valeur de K_{eq} est très faible ($K_{eq} \ll 1$), la réaction $A \rightleftharpoons B$ est largement privilégiée dans le sens $B \rightarrow A$, de même lorsque la valeur de K_{eq} est très importante ($K_{eq} \gg 1$), la réaction $A \rightleftharpoons B$ est largement privilégiée dans le sens $A \rightarrow B$. Les courbes de E_A seront donc comprises entre deux comportements limites : celui d'une réaction irréversible de type

$A \leftarrow B$ et celui d'une réaction irréversible de type $A \rightarrow B$, dont voici les expressions du facteur d'accélération (pour le détail des calculs voir G) :

$$A \rightarrow B : E_A = \frac{(C_{AL} - C_{A0} \cosh(\kappa_A)) \kappa_A}{(C_{AL} - C_{A0}) \sinh(\kappa_A)} \quad (3.14)$$

$$A \leftarrow B : E_A = 1 + C_{BL} \frac{D_B}{D_A} \frac{1 - \frac{1}{\cosh(\kappa_B)}}{C_{AL} - C_{A0}} \quad (3.15)$$

$$\text{avec : } \kappa_A = \sqrt{\frac{k^+ L^2}{D_A}}, \text{ et } \kappa_B = \sqrt{\frac{k^- L^2}{D_B}}$$

Lorsque l'on fait tendre la cinétique chimique vers l'infini, les deux expressions précédentes (équations (3.14) et (3.15)) se simplifient de la manière suivante :

- pour la réaction $A \rightarrow B$:

$$E_A = \frac{C_{AL} - C_{A0} \cosh(\kappa_A)}{C_{AL} - C_{A0}} \frac{\kappa_A}{\sinh(\kappa_A)} \xrightarrow{\kappa_A \rightarrow \infty} \frac{C_{A0}}{C_{A0} - C_{AL}} \kappa_A \implies \boxed{E_A \xrightarrow{\kappa_A \rightarrow \infty} 2 \kappa_A}$$

- pour la réaction $A \leftarrow B$:

$$E_A = 1 + C_{BL} \frac{D_B}{D_A} \frac{1 - \frac{1}{\cosh(\kappa_B)}}{C_{AL} - C_{A0}} \xrightarrow{\kappa_B \rightarrow \infty} 1 + C_{BL} \frac{D_B}{D_A} \frac{1}{C_{AL} - C_{A0}} \implies \boxed{E_A \xrightarrow{\kappa_B \rightarrow \infty} -1}$$

Les simulations ont été effectuées avec les valeurs suivantes : $C_{A0} = 1 \text{ mol/m}^3$, $C_{AL} = 0,5 \text{ mol/m}^3$, $C_{B0} = 10 \text{ mol/m}^3$, $C_{BL} = 5 \text{ mol/m}^3$, $D_A = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ et $D_B = 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$.

Sur la figure 3.7, on remarque que les courbes ayant un K_{eq} faible, c'est-à-dire $K_{eq} < 10^{-1}$ tendent bien vers -1 lorsque le paramètre κ_A est suffisamment grand, et d'autre part que les courbes avec un $K_{eq} > 10^2$ tendent bien vers une droite de pente +2. Le code JADIM nous permet donc de reproduire les évolutions du facteur d'accélération pour toute valeur de K_{eq} . On peut observer sur la plupart des courbes que le facteur d'accélération croît ou décroît jusqu'à atteindre un palier qui se révèle définitif. Pour les petits K_{eq} , les valeurs du facteur d'accélération sont négatives, ce qui signifie un flux en espèce A sortant du domaine de calcul, ou d'un point de vue physique, un flux de A entrant dans la bulle. En effet, la réaction $A \rightleftharpoons B$ tend pour les K_{eq} faibles vers $B \rightarrow A$, ce qui va provoquer une accumulation de l'espèce A dans le domaine, et donc un flux de A sortant du domaine une fois la concentration de la condition limite atteinte dans le domaine. A l'opposé, pour les forts K_{eq} , les valeurs du facteur d'accélération sont positives, ce qui implique un flux en espèce A entrant dans le domaine de calcul, ou d'un point de vue physique, un flux de A sortant de la bulle (cf. figure 3.8). La réaction $A \rightleftharpoons B$ tendant vers $A \leftarrow B$ pour des K_{eq} forts, la consommation de l'espèce A va provoquer un déficit dans le domaine, ce qui va induire un apport en espèce A par la borne du domaine, et donc une augmentation du flux de A entrant dans le domaine.

Ce cas simplifié de réaction de type $A \rightleftharpoons B$ nous aide à prévoir les tendances des facteurs d'accélération dans le cas des réactions d'oxydo-réduction du fer et du sulfate. Nous nous attendons par exemple à avoir une évolution croissante à partir du régime de diffusion vers la solution en cinétique infinie pour le fer, du fait de sa constante d'équilibre de l'ordre de 10.

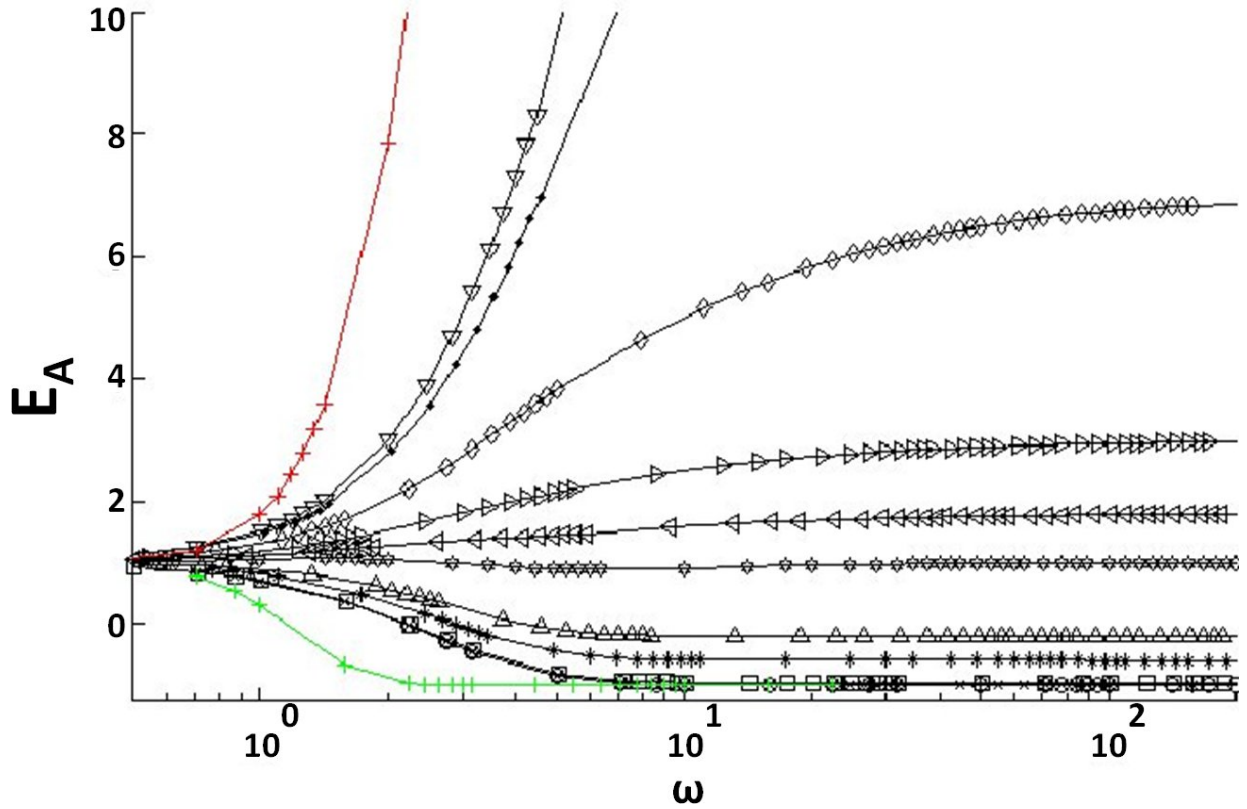


FIGURE 3.7 – Evolution du facteur d'accélération E_A en fonction du paramètre de Damköhler ω , pour différentes valeurs de constante d'équilibre K_{eq} de la réaction $A \rightleftharpoons B$:
 - + - : $K_{eq} = 10^{-5}$; - ○ - : $K_{eq} = 10^{-3}$; - × - : $K_{eq} = 10^{-2}$; - □ - : $K_{eq} = 10^{-1}$;
 - * - : $K_{eq} = 1$; - △ - : $K_{eq} = 2$; - ☆ - : $K_{eq} = 5$; - ◁ - : $K_{eq} = 7$; - ▷ - : $K_{eq} = 10$;
 - ◇ - : $K_{eq} = 20$; - · - : $K_{eq} = 100$; - ▽ - : $K_{eq} = 1000$; - + - : Solution exacte $A \rightarrow B$;
 - + - : Solution exacte $A \leftarrow B$.

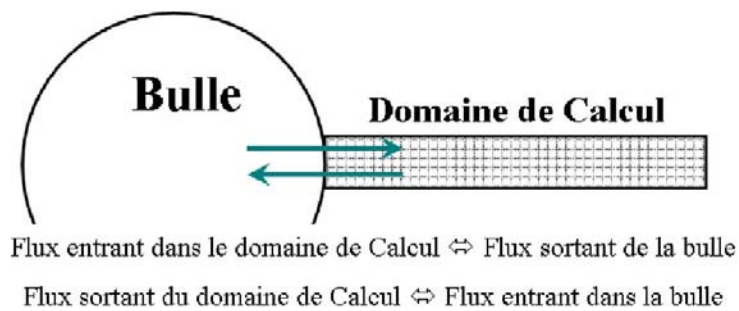


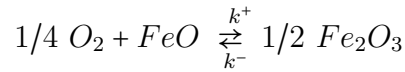
FIGURE 3.8 – Domaine de calcul dans le problème physique étudié.

3.2.2 Etude du cas diffusion + réaction, pour des réactions se déroulant dans le verre.

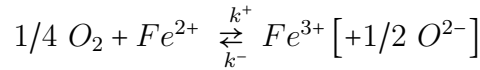
Forts de la validation du code et des résultats obtenus dans le cas diffusion + réaction $A \rightleftharpoons B$, les réactions d'oxydoréduction du fer et du sulfate, qui sont les deux réactions principales se déroulant dans un verre fondu sodocalcique, vont maintenant être étudiées séparément. Pour ces deux réactions la simulation devient un outil prédictif car il n'y a pas de solution analytique.

A - Réaction du fer.

Nous abordons un problème se rapprochant plus de la fonte verrière, puisqu'ici nous nous intéressons au cas prenant en compte la diffusion et une réaction réversible du type $1/4 A + B \rightleftharpoons C$. En effet la réaction d'oxydoréduction du fer s'écrit :



que nous simplifions en :



On considère alors l'espèce O^{2-} largement en excès dans la fonte. La constante d'équilibre de cette réaction vaut dans la fonte verrière : $K_{eq\ Fer} = 7,84$ à $T = 1450$ °C d'après Beerens [9] (cf. Annexe H). La réaction est donc sensiblement privilégiée dans le sens de consommation de l'oxygène dissous. L'objectif de ce paragraphe est d'obtenir la courbe d'évolution du facteur d'accélération en fonction du paramètre adimensionnel caractéristique de la cinétique chimique. Du fait des non-linéarités de l'équation, il n'y a pas de solutions analytiques simples.

• **Paramètres adimensionnels.** Nous cherchons tout d'abord à faire apparaître un paramètre caractérisant le cas étudié, tenant donc compte de la diffusion et d'une réaction réversible de type $1/4 A + B \rightleftharpoons C$. L'adimensionnement de l'équation de transport/réaction de l'espèce A, détaillé dans l'Annexe F dans la section F.2, permet d'obtenir l'équation sous la forme suivante :

$$\frac{\partial C_A^*}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial \zeta^2} - \frac{1}{4} \alpha' (C_A^{*1/4} C_B^* - C_C^*)$$

dans laquelle α' est défini de la manière suivante :

$$\alpha' = \frac{k^+ L^2 C_{BL}}{D_A C_{AL}^{3/4}} \quad (3.16)$$

Les termes t^* et ζ correspondent respectivement au temps normalisé et à la variable d'espace réduite définis dans l'Annexe F, section F.2.

Le paramètre α' tient compte de la cinétique chimique, de la longueur caractéristique du domaine étudié, du coefficient de diffusion de l'espèce A, et des concentrations à l'équilibre des espèces A et B.

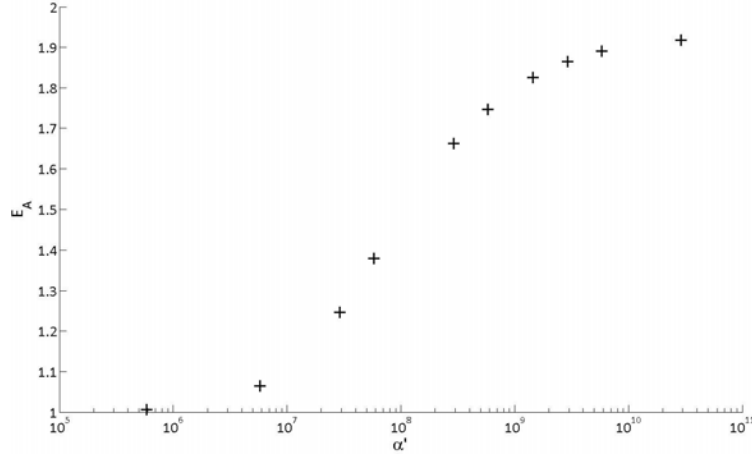


FIGURE 3.9 – Evolution du facteur d'accélération en fonction du paramètre α' pour la réaction d'oxydo-réduction du fer : + : E_A JADIM.

• **Facteur d'accélération.** Dans le paragraphe 3.2.1, l'évolution du facteur d'accélération, en fonction du paramètre adimensionnel ω correspondant au cas $A \rightleftharpoons B$, a été tracée pour différentes valeurs du K_{eq} . Sur la base de ces résultats (cf. figure 3.7), une première idée de l'allure de la courbe pour le cas du fer pouvait être déduite. Puisque $K_{eq\ Fer} = 7,84 \sim 10$ à 1450 °C, nous nous attendions donc à obtenir une courbe présentant deux plateaux : un palier à la valeur +1 pour les faibles valeurs de α' , et un autre palier, d'une valeur plus importante, pour les fortes valeurs de α' . La figure 3.9 correspond bien à cette prédiction. Nous avons donc un système où le flux de l'espèce A sort de la bulle (et entre dans le domaine de calcul) afin de combler le déficit dû à sa consommation par la réaction. En faisant varier seulement la cinétique chimique, on montre clairement que le facteur d'accélération est une fonction croissante de α' , jusqu'à une certaine valeur au-delà de laquelle le flux n'augmente plus. Le transfert est alors limité par la vitesse de diffusion de l'espèce A .

B - Réaction du sulfate.

La même démarche a été suivie avec la réaction d'oxydo-réduction du sulfate, qui s'écrit de la manière suivante : $1/2\ O_2 + SO_2 + O^{2-} \xrightleftharpoons[k^-]{k^+} SO_4^{2-}$. En considérant la présence en large excès de l'espèce O^{2-} , ceci donne : $1/2\ O_2 + SO_2 \rightleftharpoons SO_4^{2-}$, que nous avons ici retranscrit en : $1/2\ A + D \rightleftharpoons E$. La valeur de la constante d'équilibre est $K_{eq\ Sulfate} = 95,24$ à 1450 °C d'après Beerkens [9] (cf. Annexe H). Cette réaction est donc très fortement privilégiée dans le sens de consommation de l'oxygène.

• **Paramètres adimensionnels.** Nous cherchons un paramètre caractérisant ce nouveau cas. L'adimensionnement de l'équation de transport/réaction de l'espèce A , détaillé dans l'Annexe F section F.3, permet d'obtenir l'équation de transport d'espèce A sous la forme suivante :

$$\frac{\partial C_A^*}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial \zeta^2} - \frac{1}{2} \alpha'' (C_A^{*1/2} C_D^* - C_E^*)$$

dans laquelle le paramètre α'' est défini de la manière suivante :

$$\alpha'' = \frac{k^+ L^2 C_{DL}}{D_A C_{AL}^{1/2}} \quad (3.17)$$

Ce paramètre tient compte de la cinétique chimique, de la longueur caractéristique du domaine étudié, du coefficient de diffusion de l'espèce A, et des concentrations à l'équilibre des espèces A et D.

• **Facteur d'accélération.** Du fait de la forte valeur de la constante d'équilibre dans le cas du sulfate ($K_{eq \text{ Sulfate}} \sim 10^2$), nous nous attendons à obtenir une courbe d'évolution du facteur d'accélération similaire à celle du fer, avec une valeur finale plus élevée. Cependant, la valeur de la constante d'équilibre n'est pas la seule différence entre la réaction du fer et celle du sulfate, puisque le SO_2 peut pénétrer dans la bulle. Il n'y a alors plus conservation de l'élément S dans le verre, et l'oxygène n'est plus la seule espèce à avoir une condition limite de type Dirichlet au niveau de l'interface de la bulle. L'étude du facteur d'accélération dans le cas de la réaction du sulfate a été réalisée en imposant une concentration nulle de SO_2 à l'interface, et nous avons obtenu une évolution du facteur d'accélération commençant à la valeur 1 à faible α , puis partant dans les valeurs négatives avec une pente très raide, sans montrer de second palier à grand α . Ceci équivaut à un transfert très important d'oxygène de la fonte vers la bulle, provoqué par le fort transfert de SO_2 vers la bulle : le déficit en SO_2 de la fonte dû au transfert vers la bulle va activer la réaction du sulfate, produisant du SO_2 et de l' O_2 . La concentration en O_2 de la fonte va alors devenir supérieure à celle de la bulle, induisant ainsi un transfert en O_2 de la fonte vers la bulle (d'où un facteur d'accélération négatif). Il semble donc que cette condition limite de type Dirichlet pour le SO_2 influence énormément l'évolution du facteur d'accélération. C'est pour cette raison que nous avons préféré ne pas présenter de courbe d'évolution du facteur d'accélération dans le cas de la réaction du sulfate seule, car elle a un fort couplage avec la composition interne de la bulle.

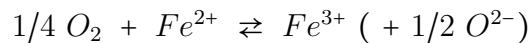
3.3 Modèle de comportement dans le cas diffusion + réaction du fer (cinétique infinie).

L'objet de cette section est de proposer une modélisation du cas diffusion + réaction du fer. Partant du modèle proposé par Pigeonneau ([64] et [63]) présenté en détail dans la section 3.3.1, nous l'avons généralisé (cf. 3.3.2), puis comparé aux résultats obtenus avec JADIM. L'objectif est d'obtenir une prédiction théorique du facteur d'accélération de la réaction du fer, et d'ensuite l'utiliser dans la modélisation présentée dans le chapitre 5.

3.3.1 Modèle avec D_{Fe} nul.

Expression analytique.

Dans ce modèle [63], on considère un milieu où seul le fer réagit avec l'oxygène. Les phénomènes observés sont la diffusion et la réaction du fer, la convection n'étant ici pas considérée. Rappelons l'expression de la réaction du fer dans la fonte verrière :



réaction que l'on considère ici infiniment rapide. Dans ce modèle, seul l'oxygène est considéré comme pouvant diffuser dans la matrice verrière ($D_{Fe} = 0$). Voici donc résumées les principales hypothèses de ce modèle :

- Phénomènes de diffusion et de réaction du fer uniquement ;
- La quantité totale de fer (C_{Fe}) se conserve dans le domaine ;

- La réaction est instantanée, c'est-à-dire qu'en tout point du domaine l'équation suivante est vérifiée (Crank [16]) :

$$K_{eq\ Fe} = \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}} C_{O_2}^{1/4}} = \frac{1}{K_{eq\ Fe}};$$

- Le fer ne diffuse pas, quelle que soit sa forme : $\mathbf{D}_{Fe} = \mathbf{0}$.

Nous considérons les équations de transport/réaction suivantes :

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = D_{O_2} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial y^2} + R_{O_2} \quad (3.18)$$

$$\frac{\partial C_{Fe^{2+}}}{\partial t} = D_{Fe} \frac{\partial^2 C_{Fe^{2+}}}{\partial y^2} + R_{Fe^{2+}} \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial C_{Fe^{3+}}}{\partial t} = D_{Fe} \frac{\partial^2 C_{Fe^{3+}}}{\partial y^2} + R_{Fe^{3+}} \quad (3.20)$$

en exploitant l'équation (3.19) et compte-tenu de la stœchiométrie de la réaction, on a :

$$R_{O_2} = -\frac{1}{4} \frac{\partial C_{Fe^{3+}}}{\partial t}.$$

Comme on considère que l'on est à l'équilibre chimique partout dans le domaine, nous en déduisons l'expression suivante de la concentration de Fe^{3+} :

$$C_{Fe^{3+}} = \frac{C_{Fe} C_{O_2}^{1/4}}{K_{eq\ Fe} + C_{O_2}^{1/4}}$$

On en déduit une expression de R_{O_2} fonction de C_{O_2} :

$$R_{O_2} = -\frac{C_{Fe} K_{eq\ Fe}}{16 C_{O_2}^{3/4} (K_{eq\ Fe} + C_{O_2}^{1/4})^2} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} \quad (3.21)$$

En remplaçant l'expression (3.21) dans l'équation (3.18), puis en appliquant les adimensionnements classiques $C = \frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^\infty}$ et $\eta = \frac{y}{\sqrt{4 D_{O_2} t}}$, on obtient :

$$\frac{d^2 C}{d \eta^2} + 2 \eta [1 + f(C)] \frac{d C}{d \eta} = 0 \quad (3.22)$$

avec :

$$\begin{cases} Sa &= \frac{C_{O_2}^\infty}{C_{O_2}^{interface}} : \text{la saturation en oxygène} \\ R^\infty &= C_{Fe^{2+}}^\infty / C_{Fe} : \text{le rédox du verre} \\ N_{Fe} &= \frac{C_{Fe^{2+}}^\infty (1 - R^\infty) Sa^{1/4}}{16 C_{O_2}^{interface}} \\ f(C) &= \frac{N_{Fe}}{Sa^{5/4} C^{3/4} (R^\infty + (1 - R^\infty) C^{1/4})^2} \end{cases}$$

Le détail des calculs est donné en Annexe I.

L'équation différentielle ordinaire (3.22) est ensuite résolue numériquement à l'aide de MATLAB.

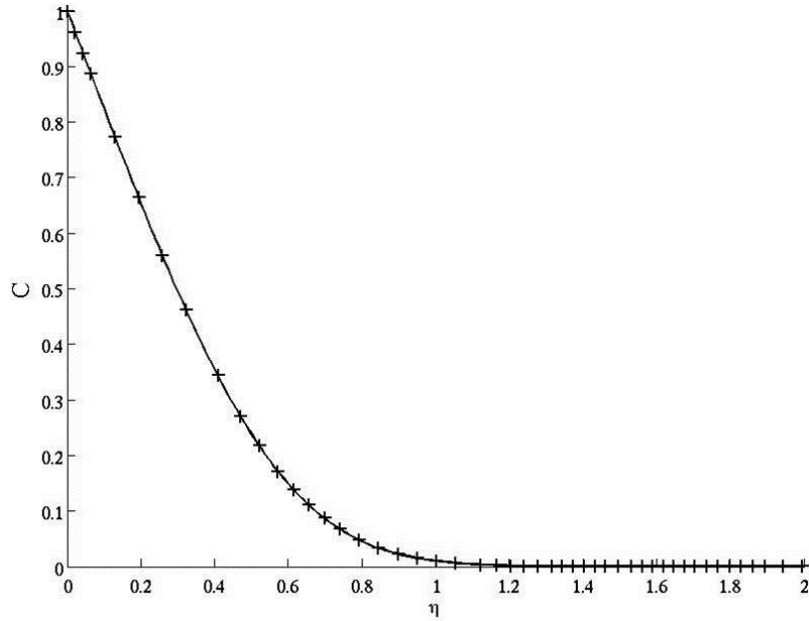


FIGURE 3.10 – Comparaison de l'évolution spatiale de la concentration adimensionnée d'oxygène dans le cas $T = 1400$ °C, $C_{Fe\ masse} = 0,1\%$ et $R^\infty = 0,2$: — : Données fournies par Pigeonneau [63] ; + : Résolution Matlab.

Comparaison Matlab.

On considère le cas d'un verre ayant initialement un redox $R^\infty = 0,2$, une proportion massique de fer $C_{Fe\ masse} = 0,1\%$, à une température de $T = 1400$ °C. La courbe 3.10 montre une très bonne correspondance entre les résultats obtenus avec Matlab et ceux de Pigeonneau [63]. Cette comparaison était nécessaire pour valider notre résolution Matlab, du fait d'un adimensionnement différent dans la démarche de Pigeonneau. Par la suite nous utiliserons la solution obtenue avec Matlab pour comparer le modèle aux simulations réalisées avec JADIM.

Validation Jadim.

Nous avons étudié avec JADIM le cas diffusion + réaction du fer, en imposant une valeur de D_{Fe} très faible. Nous avons imposé des conditions de type Dirichlet pour toutes les espèces pour s'adapter aux hypothèses intrinsèques du modèle théorique. On remarque une très bonne correspondance pour un $D_{Fe} = 10^{-20}$ m²/s dans le calcul JADIM (cf. figure 3.11). Cependant cette hypothèse de $D_{Fe} = 0$ ne correspond pas vraiment à ce qui a été mesuré expérimentalement, puisqu'un rapport de 0,5 a été noté entre la diffusivité de l'oxygène et celle du fer [70]. C'est pour cette raison que nous avons cherché à généraliser ce modèle aux cas $D_{Fe} \neq 0$.

3.3.2 Modèle avec D_{Fe} non nul.

Expression analytique.

La même démarche que dans le paragraphe précédent, et donc les mêmes hypothèses, sont suivies ici, à l'exception de celle concernant la diffusivité du fer.

Voici résumées les principales hypothèses de ce modèle :

- Réaction du fer dans la fonte verrière : $1/4\ O_2 + Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} (+ 1/2\ O^{2-})$;

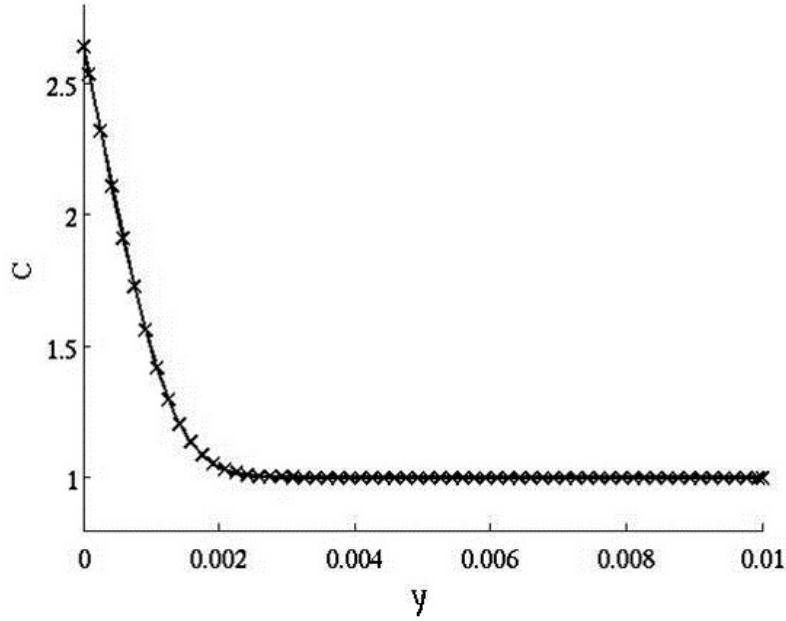


FIGURE 3.11 – Comparaison de l'évolution spatiale de la concentration adimensionnée d'oxygène entre la résolution Matlab et les résultats obtenus avec JADIM dans le cas $T = 1400$ °C, $C_{Fe\ masse} = 0,1\%$ et $R^\infty = 0,2$: — : Résolution Matlab ; + : Résultats de JADIM avec $D_{Fe} = 10^{-20}$.

- Phénomènes de diffusion et de réaction du fer uniquement ;
- La quantité totale de fer (C_{Fe}) se conserve dans le domaine ;
- La réaction est instantanée, c'est-à-dire qu'en tout point du domaine nous avons :

$$K_{eq\ Fer} = \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}} C_{O_2}^{1/4}} = \frac{1}{K_{eq\ Fe}} ;$$
- Le fer peut diffuser : $\mathbf{D}_{Fe} \neq \mathbf{0}$ (par exemple dans le verre, et on a alors : $\frac{D_{Fe}}{D_{O_2}} \approx 0,5$).

On se place en 1D cartésien (voir le chapitre 2 pour la justification de l'utilisation de cette configuration), ce qui permet de considérer les équations de transport d'espèces suivantes :

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = D_{O_2} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial y^2} + R_{O_2} \quad (3.23)$$

$$\frac{\partial C_{Fe^{2+}}}{\partial t} = D_{Fe} \frac{\partial^2 C_{Fe^{2+}}}{\partial y^2} + R_{Fe^{2+}} \quad (3.24)$$

$$\frac{\partial C_{Fe^{3+}}}{\partial t} = D_{Fe} \frac{\partial^2 C_{Fe^{3+}}}{\partial y^2} + R_{Fe^{3+}} \quad (3.25)$$

or pour une réaction instantanée, on a : $R_{O_2} = -\frac{1}{4} R_{Fe^{3+}}$. En utilisant l'équation (3.25), cette relation peut s'écrire de la manière suivante :

$$R_{O_2} = -\frac{1}{4} \left(\frac{\partial C_{Fe^{3+}}}{\partial t} - D_{Fe} \frac{\partial^2 C_{Fe^{3+}}}{\partial y^2} \right) \quad (3.26)$$

L'hypothèse de réaction instantanée peut être également utilisée dans ce modèle, nous avons toujours la relation $C_{Fe^{3+}} = \frac{C_{Fe} C_{O_2}^{1/4}}{K_{eq\ Fe} + C_{O_2}^{1/4}}$ nous permettant d'écrire :

$$\frac{\partial C_{Fe^{3+}}}{\partial t} = \frac{C_{Fe} K_{eq\ Fe}}{4 C_{O_2}^{3/4} (K_{eq\ Fe} + C_{O_2}^{1/4})^2} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial t}$$

$$\frac{\partial^2 C_{Fe^{3+}}}{\partial y^2} = \frac{C_{Fe} K_{eq Fe} C_{O_2}^{-3/4}}{4 (K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4})^2} \times \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial y^2} - \frac{C_{Fe} K_{eq Fe} (3 K_{eq Fe} C_{O_2}^{-1/4} + 5)}{16 C_{O_2}^{3/2} (K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4})^3} \left(\frac{\partial C_{O_2}}{\partial y} \right)^2$$

Ce qui donne finalement, en utilisant l'adimensionnement $C = \frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^\infty}$ et $\eta = \frac{y}{\sqrt{4 D_{O_2} t}}$:

$$\boxed{[1 + \overline{D_{Fe}} f(C)] \frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} + 2 \eta [1 + f(C)] \frac{\partial C}{\partial \eta} - \overline{D_{Fe}} g(C) \left(\frac{\partial C}{\partial \eta} \right)^2 = 0} \quad (3.27)$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} R^\infty = \frac{C_{Fe^{2+}}^\infty}{C_{O_2}^\infty} \\ Sa = \frac{C_{O_2}^\infty}{C_{O_2}^{interface}} : \text{la saturation} \\ N_{Fe} = \frac{C_{Fe^{2+}}^\infty (1 - R^\infty) Sa^{1/4}}{16 C_{O_2}^{interface}} \text{ donc } C_{Fe^{2+}}^\infty = \frac{16 N_{Fe} C_{O_2}^{interface}}{(1 - R^\infty) Sa^{1/4}} \\ \overline{D_{Fe}} = \frac{D_{Fe}}{D_{O_2}} \\ f(C) = \frac{N_{Fe}}{Sa^{5/4} C^{3/4} (R^\infty + (1 - R^\infty) C^{1/4})^2} \\ g(C) = \frac{N_{Fe} (3 R^\infty C^{-1/4} + 5 (1 - R^\infty))}{4 Sa^{5/4} C^{3/2} (R^\infty + C^{1/4} (1 - R^\infty))^3} \end{array} \right.$$

L'équation (3.27) permet de décrire l'évolution de la concentration en oxygène en fonction du temps et de l'espace. Le détail des calculs est présenté dans l'Annexe J.

Discussion des résultats pour différentes cinétiques.

Nous avons souhaité tester l'impact de la cinétique chimique sur l'évolution de la concentration dans la fonte. Pour cela, des simulations avec différentes valeurs de cinétique chimique ont été effectuées, dans le but de connaître la valeur de la cinétique chimique à partir de laquelle on pouvait considérer la réaction du fer comme infiniment rapide. Ces différentes simulations sont synthétisées sur la figure 3.12. On remarque qu'à partir d'un k^+ de l'ordre de 10 000, les courbes obtenues avec JADIM se confondent avec la courbe du modèle théorique correspondant à une réaction infiniment rapide. Rappelons que le k^+ correspond à la constante cinétique dans le sens de production du fer, tandis que le k^- correspond à la constante cinétique dans le sens de production de l'oxygène, et que ces deux constantes sont reliées à la constante d'équilibre par la relation suivante : $K_{eq Fe} = \frac{k^+}{k^-}$.

L'augmentation du transfert d'oxygène par la présence d'une réaction chimique peut être caractérisée par un facteur d'accélération E_{O_2} (3.28), voir par exemple [56] et [18]). On connaît la limite asymptotique du facteur d'accélération pour une cinétique chimique tendant vers zéro ($E_{O_2} = 1$), puisqu'on revient à un problème de diffusion pure lorsque la cinétique devient très lente. D'autre part, on connaît la limite asymptotique du facteur d'accélération pour une cinétique chimique tendant vers l'infini grâce au modèle que nous venons de décrire dans cette section. Pour chaque simulation effectuée avec JADIM avec une cinétique chimique donnée, le facteur d'accélération correspondant a été calculé, nous donnant ainsi l'évolution du facteur d'accélération en fonction de la cinétique chimique dans le cas diffusion + réaction du fer (figure 3.13). On visualise clairement la transition entre les deux régimes asymptotiques.

$$E_{O_2} = \frac{\phi_{O_2}|_0 \text{ avec réaction}}{\phi_{O_2}|_0 \text{ en diffusion pure}} \quad (3.28)$$

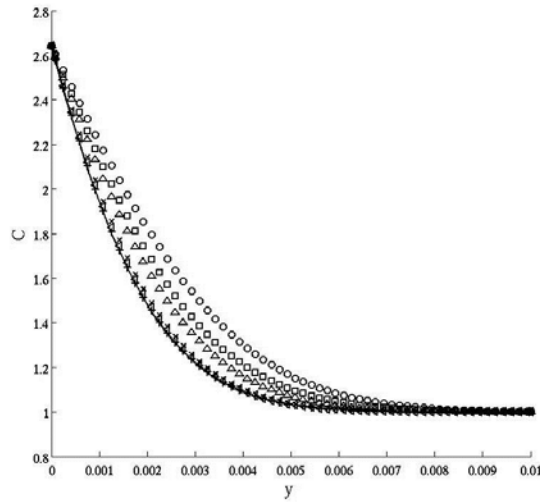


FIGURE 3.12 – Evolution spatiale de la concentration adimensionnée en oxygène pour différentes cinétiques chimiques : – Résolution matlab (réaction infiniment rapide), \circ Résultat JADIM pour $k^+ = 100$, \square Résultat JADIM pour $k^+ = 500$, \triangle Résultat JADIM pour $k^+ = 1000$, \times Résultat JADIM pour $k^+ = 5000$, \triangleleft Résultat JADIM pour $k^+ = 10\,000$, $+$ Résultat JADIM pour $k^+ = 25\,000$.

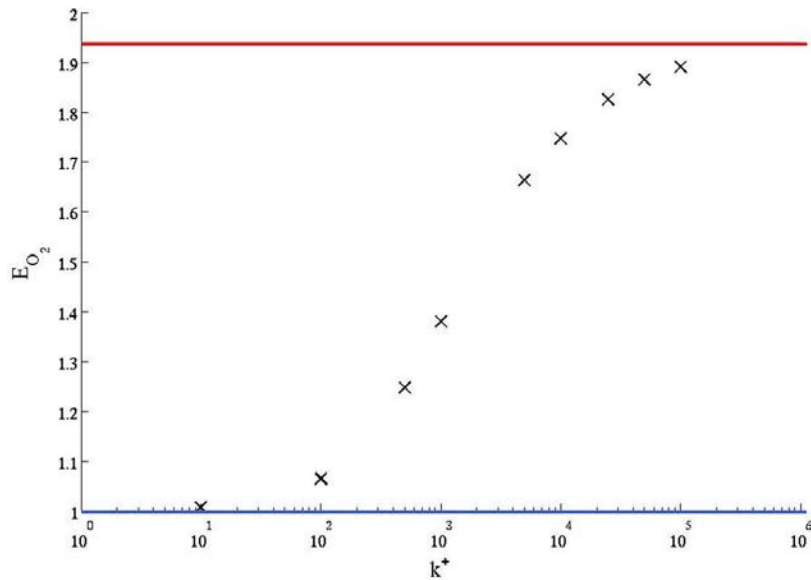


FIGURE 3.13 – Evolution du facteur d'accélération E_{O_2} en fonction de la cinétique chimique de la réaction du fer k^+ : -- Cas limite de diffusion pure , $+$ Résultats JADIM , - Cas limite de réaction infiniment rapide.

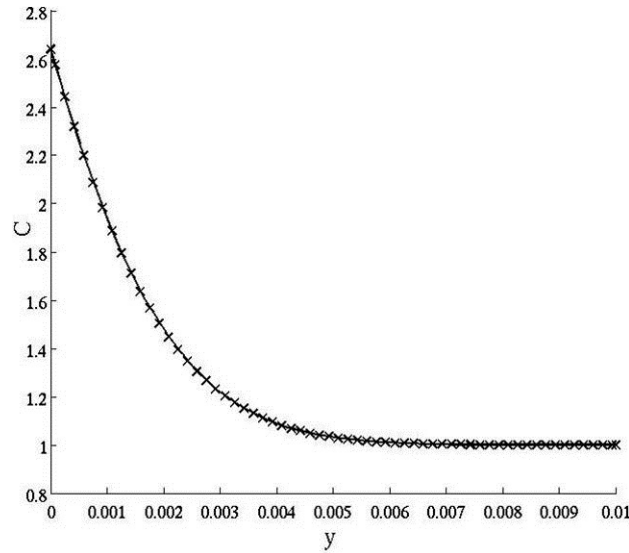


FIGURE 3.14 – Evolution spatiale de la concentration adimensionnée d'oxygène dans le cas $D_{Fe} \neq 0$ avec des conditions aux limites de type Dirichlet : – Résolution Matlab du modèle théorique, + Résultat JADIM.

Effet de la condition limite à l'interface.

Suite à l'étude précédente sur l'effet de la cinétique chimique avec JADIM, nous avons décidé d'utiliser une cinétique chimique de $k^+ = 500\,000$ par la suite, pour se placer en réaction chimique infiniment rapide. La figure 3.14 a alors été obtenue, dans le cas où les différentes espèces avaient des conditions limites de type Dirichlet, en accord avec le modèle théorique. Cette figure nous montre une très bonne correspondance entre les deux courbes représentées : le modèle offre une très bonne représentation des phénomènes de transfert autour d'une bulle dans le cas diffusion + réaction du fer. Cependant dans la réalité, le fer ne peut entrer dans la bulle. Les conditions aux limites de cette situation correspondent à des flux nuls pour le fer, sous ses deux formes Fe^{2+} et Fe^{3+} . Ce changement de conditions limites n'est pas sans conséquences, comme le montre la figure 3.15. On voit sur cette figure une différence notable entre l'évolution spatiale de la concentration en oxygène lorsque l'on considère des conditions limites Dirichlet (Résolution Matlab) ou Neumann (JADIM) pour le fer. Cependant, comme nous souhaitons une modélisation simple des transferts de matière, à laquelle le modèle de comportement semblait correspondre, une corrélation entre les cas faisant intervenir des conditions aux limites de type Dirichlet et des conditions aux limites de type Neumann a été établie.

3.3.3 Corrélation selon les conditions aux limites.

Nous avons choisi de comparer les résultats suivant le type de condition aux limites utilisée sur la base du facteur d'accélération, en faisant varier les conditions opératoires et en comparant ensuite le facteur d'accélération obtenu avec les deux types de conditions aux limites pour le fer. Les différentes conditions opératoires testées sont récapitulées sur la figure 3.16. Les facteurs d'accélération correspondant sont rassemblés dans le tableau 3.1. On remarque que le rapport $\frac{E_{O_2} \text{ CL Neumann}}{E_{O_2} \text{ CL Dirichlet}}$ est compris (sauf pour la dernière valeur) entre 2,46 et 3,3. Nous pouvons donc établir une corrélation simple entre le cas du modèle et le cas réel que l'on souhaite : le facteur d'accélération obtenu grâce au modèle de comportement multiplié par un scalaire d'une valeur égale à 3 permettra d'obtenir le facteur d'accélération

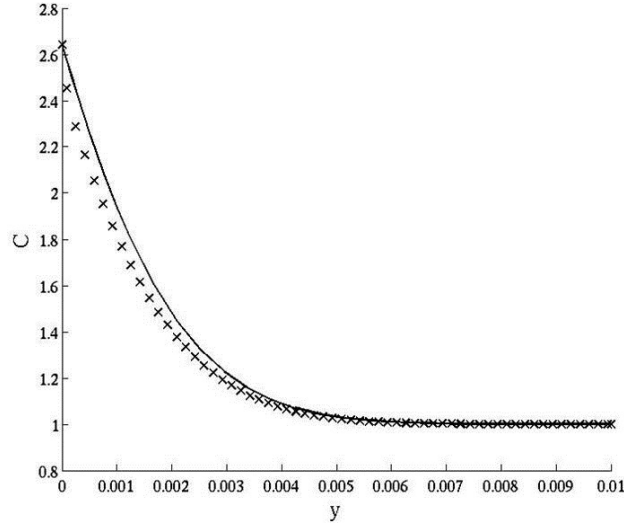


FIGURE 3.15 – Comparaison de l'évolution spatiale de la concentration adimensionnée d'oxygène entre la résolution Matlab et les résultats obtenus avec JADIM dans le cas $D_{Fe} \neq 0$ avec des Conditions Limites différentes à l'interface : – Résolution Matlab (C.L. Dirichlet), + Résultat JADIM (C.L. Neumann).

du cas réel.

$$E_{O_2} \text{ CL Neumann} \sim 3 E_{O_2} \text{ CL Dirichlet}$$

Une telle approximation est acceptable, car de nombreuses propriétés physiques et chimiques du verre font l'objet d'incertitudes bien plus grandes. Le verre fondu étant un milieu extrêmement complexe et chaud (le verre est fondu à une température minimum de 1200°C), il est en effet difficile de mesurer certaines grandeurs physiques (cf. section 1.2), notamment les diffusivités et les chaleurs massiques, sur lesquelles nous pouvons avoir un à deux ordres de grandeur d'écart selon les sources bibliographiques.

3.3.4 A propos de la réaction du sulfate.

Un modèle théorique similaire pour la réaction du sulfate n'a pu être établi, car la conservation de l'élément soufre n'est pas assurée sur le domaine. Le SO_2 est une espèce pouvant se retrouver sous forme gazeuse dans les bulles. Le flux de SO_2 est donc non-nul au niveau de l'interface et on ne peut écrire $C_S = C_{SO_2} + C_{SO_4^{2-}}$ qu'à l'infini, et non plus sur l'ensemble du domaine. De plus le rapport $\frac{C_{SO_2}}{C_S}$ est inconnu. Il nous manque alors une équation pour suivre la même démarche que dans le paragraphe 3.3.2.



3.4 Expériences de fronts d'oxydation.

Pour compléter cette étude locale de l'interface d'une bulle, nous avons souhaité caractériser expérimentalement l'impact de l'oxydation du verre sur la concentration en Fe^{2+} , en gardant l'approche 1D. Deux campagnes d'expériences ont été réalisées au sein de Saint-Gobain Recherche à Aubervilliers. Une première campagne de six mois s'est déroulée entre la fin de première année et le début de la deuxième année de thèse. Elle a permis de mettre en place un protocole expérimental, d'appréhender les différentes difficultés rencontrées lors d'expériences à haute température, et d'effectuer une première campagne de mesures. Cette

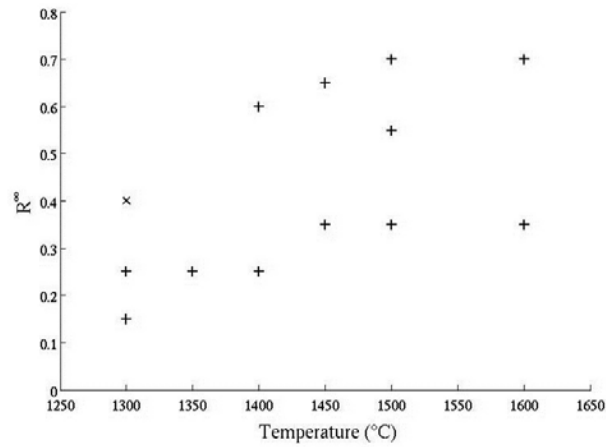


FIGURE 3.16 – Conditions opératoires testées pour comparer les facteurs d'accélération dans le cas de conditions aux limites de Dirichlet ou de Neuman : + : $C_{Fe\ masse} = 0,1\%$, et \times : $C_{Fe\ masse} = 0,25\%$.

Temperature (°C)	R^∞	$C_{Fe\ masse}$	E_{O_2} Matlab (CL Dirichlet)	E_{O_2} JADIM (CL Neumann)	$\frac{E_{O_2}\ CL\ Neumann}{E_{O_2}\ CL\ Dirichlet}$
1300	0,15	0,1 %	2,8941	7,1344	2,4651
1300	0,25	0,1 %	6,7824	16,6937	2,4613
1300	0,40	0,25 %	16,0137	67,9623	4,2440
1350	0,25	0,1 %	4,6861	12,2272	2,6092
1400	0,25	0,1 %	3,1549	8,6300	2,7354
1400	0,60	0,1 %	12,8751	39,6513	3,0797
1450	0,35	0,1 %	4,1473	11,7085	2,8231
1450	0,65	0,1 %	11,3601	37,0265	3,2593
1500	0,35	0,1 %	2,9148	8,3741	2,8729
1500	0,55	0,1 %	6,9441	20,1397	2,9003
1500	0,70	0,1 %	10,1646	34,4023	3,3845
1600	0,35	0,1 %	1,3879	3,9796	2,8673
1600	0,70	0,1 %	9,3948	124,3613	13,2372

TABLEAU 3.1 – Facteurs d'accélération obtenus pour différentes conditions opératoires, avec des conditions limites différentes.

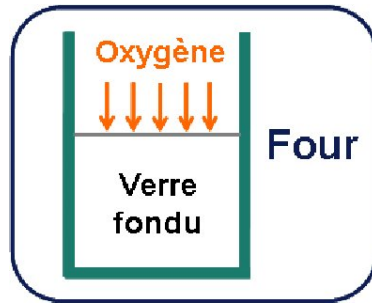
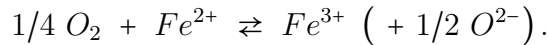


FIGURE 3.17 – Dispositif de l'expérience de front d'oxydation.

première série de données, ainsi qu'une réflexion sur les conditions opératoires, nous ont permis d'améliorer le mode opératoire des expériences et d'effectuer une deuxième campagne de deux mois en troisième année.

3.4.1 Mode opératoire.

Nous cherchons à quantifier expérimentalement l'influence de l'oxydation du verre sur la proportion Fe^{2+}/Fe^{3+} dans le verre. Ceci nous apportera des informations intéressantes à prendre en compte pour la modélisation du transfert réactif proche de l'interface de bulles d'oxygène dans le verre fondu. Rappelons l'équation de la réaction du fer :



Principe de l'expérience.

L'expérience de "front d'oxydation" consiste à laisser un creuset contenant un verre réduit (c'est-à-dire ayant une proportion en espèce Fe^{2+} importante) à une température donnée dans une atmosphère contenant de l'oxygène, et d'observer au cours du temps l'évolution d'un front d'oxydation (cf. figure 3.17). Lorsque l'on réalise la même expérience avec un verre oxydé que l'on laisse dans une atmosphère dépourvue d'oxygène, on observe alors un front de réduction. En effet, l'oxygène agit sur la fonte verrière et va activer les réactions entre les espèces présentes, ici principalement le fer. L'action de l'oxygène dans la fonte sera donc suivie par l'intermédiaire de l'évolution spatiale de la concentration en espèce Fe^{2+} . Le terme "rédox" utilisé dans cette section correspond au rapport de la concentration en espèce Fe^{2+} sur la concentration totale en fer (rédox = $[Fe^{2+}]/[Fe_{total}]$). L'objectif était d'observer expérimentalement dans la configuration la plus simple possible l'interaction des phénomènes de diffusion et de réaction dans la fonte verrière.

Préparation des expériences.

Lors des différentes expériences, du verre déjà élaboré, appelé calcin, a été utilisé. Avant de pouvoir mener à bien les expériences, il est donc nécessaire de préparer du calcin en quantité suffisante et donc effectuer des fusions. Lors de la première campagne, j'ai réalisé moi-même les fusions à l'aide d'un four dit "gros Joule" fonctionnant par effet Joule et permettant la fusion d'environ 1,5 kg de calcin par fusion. On peut voir sur la figure 3.18 le creuset dans lequel les matières premières ont été introduites, puis après une durée d'affinage donnée à 1450 °C, le four était basculé grâce au levier, et le verre était coulé en une plaque sur le chariot. La plaque de verre ainsi obtenue était aussitôt enfournée dans un four de recuisson, à 550 °C, pour libérer le verre des contraintes et éviter qu'il ne se fissure. Le verre

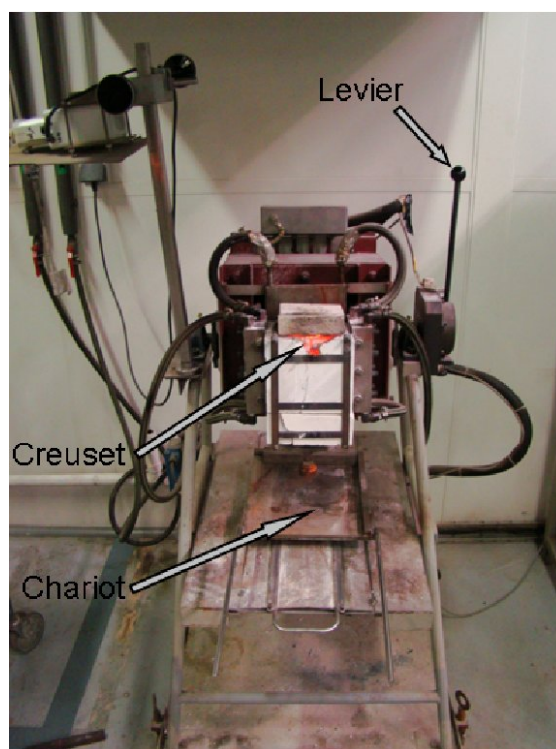


FIGURE 3.18 – Four dit “gros Joule”.

obtenu était ensuite réparti en gros morceaux dans les creusets pour mener les expériences de front d'oxydation.

Pour différentes raisons qui seront détaillées dans le paragraphe dédié aux améliorations du protocole expérimental (3.4.1), les fusions ont été réalisées différemment lors de la deuxième campagne. Elles ont été effectuées par un technicien du groupe Formulation du service Elaboration des Verres de Saint-Gobain Recherche, en four Sheffield (four à gaz) dans des pots de platine de 2 litres permettant de préparer plus de 2 kg de calcin par fusion. Un bullage à l'air de dix minutes environ a été effectué afin de mélanger le verre et de faciliter son homogénéisation. Les bulles générées par ce type de bullage sont suffisamment grosses pour remonter en quelques minutes. Elles n'ont donc pas le temps d'oxyder notablement le verre. Lorsqu'une dizaine de kilogrammes de calcin était disponible, il était concassé, puis les morceaux obtenus étaient tamisés. Seuls les morceaux d'un diamètre supérieur au millimètre étaient conservés afin de minimiser le moussage lors de la refonte du calcin. Ce procédé avait pour but d'homogénéiser le calcin utilisé lors des expériences et de pouvoir ainsi comparer les expériences entre elles de manière plus fiable.

Expériences précédentes menées à Saint-Gobain Recherche.

Des expériences avaient été menées à Saint-Gobain Recherche lors d'un stage encadré par Sébastien Muller [53], afin de déterminer la valeur du coefficient de diffusion massique de l'oxygène. Ces expériences ont été réalisées dans un four électrique (le même que j'ai utilisé pour mes propres expériences),

- à atmosphère ambiante ($P_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$),
- à 1400°C ,
- avec des creusets en platine d'une contenance de 100 cc (ou 100 cm^3),
- avec différents types de verre réduit.

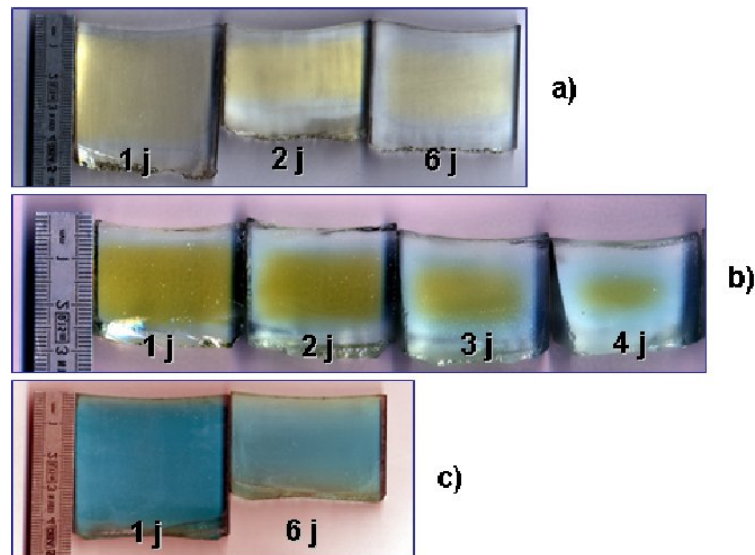


FIGURE 3.19 – Photographies des évolutions temporelles des différents types de verre, après modification du contraste. a) Verre 1, b) Verre 2, c) Verre 3.

Les verres utilisés avaient tous une composition similaire, seule la teneur en fer variant. Cette composition était, en masse, de 72,6% de SiO_2 , de 13,4% de Na_2O , de 9,3% de CaO , de 3,9% de MgO et de 0,75% de Al_2O_3 . Les trois verres testés avec une faible (~ 100 ppm de fer), moyenne (~ 800 ppm de fer) et forte (~ 6400 ppm de fer) teneur en fer seront respectivement appelés verre 1, verre 2 et verre 3. L'évolution des fronts d'oxydation de ces trois verres est représentée sur la figure 3.19. La figure 3.20 montre la courbe d'évolution de la zone oxydée en fonction du temps pour chaque type de verre. Elle a été obtenue grâce à l'analyse colorimétrique des échantillons. L'observation principale que l'on peut retirer de ces résultats, est que la propagation du front de diffusion est d'autant plus lente que la teneur en fer est importante.

Ces résultats, bien que très intéressants, ont leur limite, car il est apparu lors des expériences qu'une oxydation parasite se déroulait le long des parois du creuset en platine. On observe ce phénomène sur la figure 3.19 : le changement de couleur (dû à la modification du rédox) est visible au niveau de l'interface air/verre, mais également au niveau des interfaces platine/verre. Ce phénomène a d'ailleurs fait l'objet d'études par Baak [4], Kessel [39], ou encore Ginther [30], dont les conclusions sont que l'usage de creusets en platine doit être cantonné à des études statiques lorsque le couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ est étudié. Il est à noter que l'oxydation de l'échantillon par les parois verticales du creuset n'est visible qu'après une durée plus longue, en raison de l'extraction des échantillons. En effet, ceux-ci sont carottés, ce qui implique la perte d'une partie du verre près des parois verticales du creuset. On remarque d'autre part que le phénomène d'oxydation par le platine, bien que négligeable pour des temps courts, peut interférer de manière notable sur le front d'oxydation pour des temps de l'ordre de la semaine. Cette étude expérimentale de l'état d'oxydoréduction du verre a été effectuée par Billet lors d'un stage de six mois au sein de SGR [53].

Pour la suite des expériences, le verre 2 semble être un bon compromis, du fait de sa teneur en fer intermédiaire. Le front d'oxydation est bien visible, pour des temps relativement courts. Notre verre de référence sera donc un verre avec ~ 800 ppm de fer, et sans sulfate pour qu'il n'y ait qu'une seule réaction principale avec l'oxygène. D'autre part, le fait que le platine oxyde le verre implique une modification nécessaire du protocole expérimentale. Nous avons pour cela tester d'autres types de creuset.

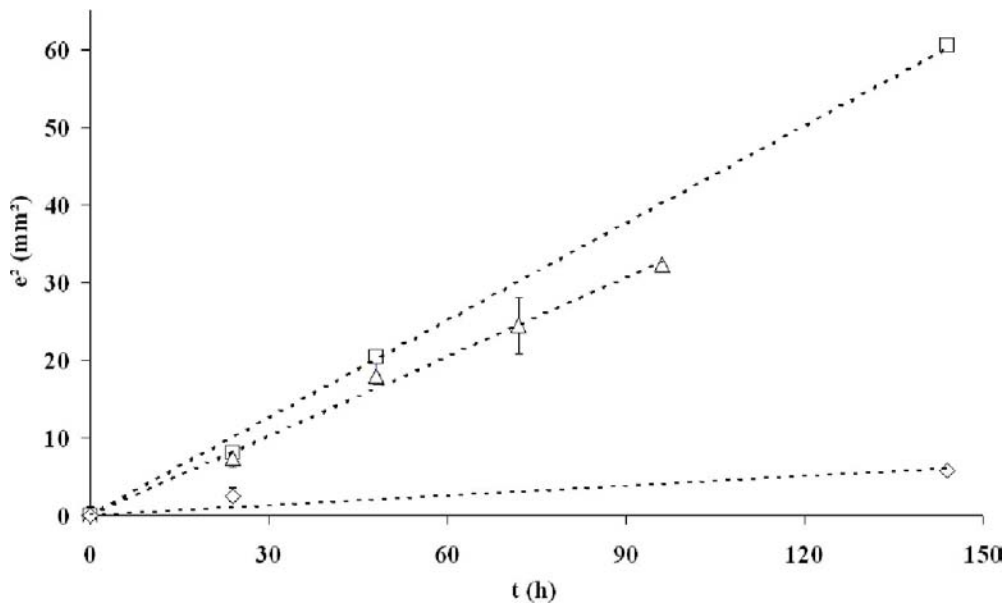


FIGURE 3.20 – Evolution de l'épaisseur de la couche oxydée au carré en fonction du temps. \square : verre 1 (faible teneur en fer : ~ 100 ppm) ; \triangle : verre 2 (~ 800 ppm de fer) ; \diamond : verre 3 (forte teneur en fer : ~ 6400 ppm).

Amélioration du protocole expérimental.

• **Campagne n°1.** Nous avons cherché à améliorer le protocole expérimental suivi lors des précédentes expériences de fronts d'oxydation. Pour cela nous nous sommes penchés sur la composition des creusets utilisés.

Creusets en silice. Nous avons opté en premier lieu pour le creuset en silice vitreuse, car il devrait présenter le moins de risque de pollution du milieu. Cependant, ne connaissant pas la résistance de ce matériau sur des durées d'enfournement de plusieurs jours, nous avons été amenés à faire une série de tests afin de connaître sa résistance aux chocs thermiques et au fait de rester cinq jours à 1400°C . Il en est ressorti que les creusets en silice supportaient bien les chocs thermiques, mais qu'ils étaient attaqués au point triple verre-air-silice, ceci impliquant une durée d'expérience inférieure à une semaine. Les creusets en silice connaissent également une période critique se déroulant après la cuisson des creusets à 550°C (étape nécessaire à la libération des contraintes présentes dans le verre), lors du refroidissement lent de ceux-ci. En raison des comportements différents du verre et de la silice vitreuse lors de leur refroidissement, soit le creuset, soit l'échantillon de verre contenu dans le creuset, se fissurait et cassait. Or, pour étudier les fronts d'oxydation, nous souhaitions utiliser des méthodes de mesure optique, d'où la nécessité d'obtenir un échantillon intact. Afin de limiter la perte d'échantillons, nous avons ralenti le refroidissement en imposant une rampe au four de cuisson. Les résultats n'ont cependant pas été satisfaisants. Puis nous avons opté pour une trempe rapide des creusets entre le moment de sortie de four à 1400°C et l'entrée dans le four de cuisson à 550°C . Il s'agissait alors de fragiliser le creuset afin qu'il cède beaucoup plus facilement, laissant l'échantillon de verre intact. Les essais menés avec cette méthode ont été concluants puisqu'une très grande majorité des échantillons de verre étaient intacts après la trempe et le refroidissement total. Une série d'expériences à 1400°C a été menée, lors de laquelle la durée d'expérience (de 1 à 5 jours) et la teneur en oxygène de la phase gazeuse en contact avec le verre fondu ont varié. Neuf creusets ont été utilisés dans le four électrique, sous atmosphère ambiante, et deux creusets ont été enfournés dans le four à hublot pouvant fonctionner à atmosphère contrôlée. Un planning des expériences a dû être

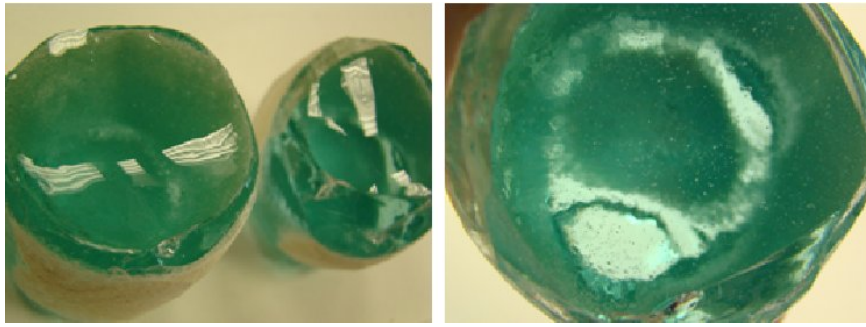


FIGURE 3.21 – Creusets n°1 et n°2 : 1 jour à 1400 °C à atmosphère ambiante.

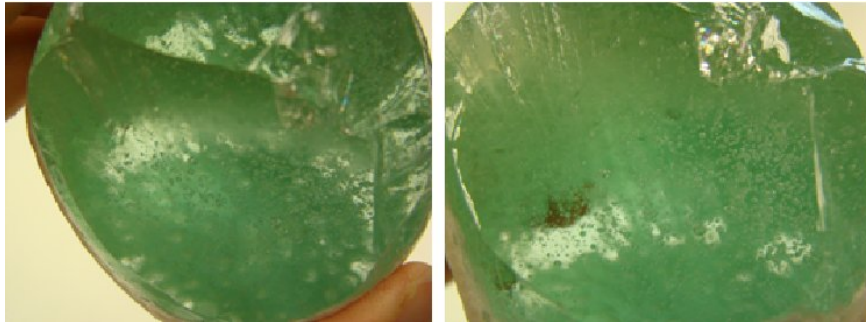


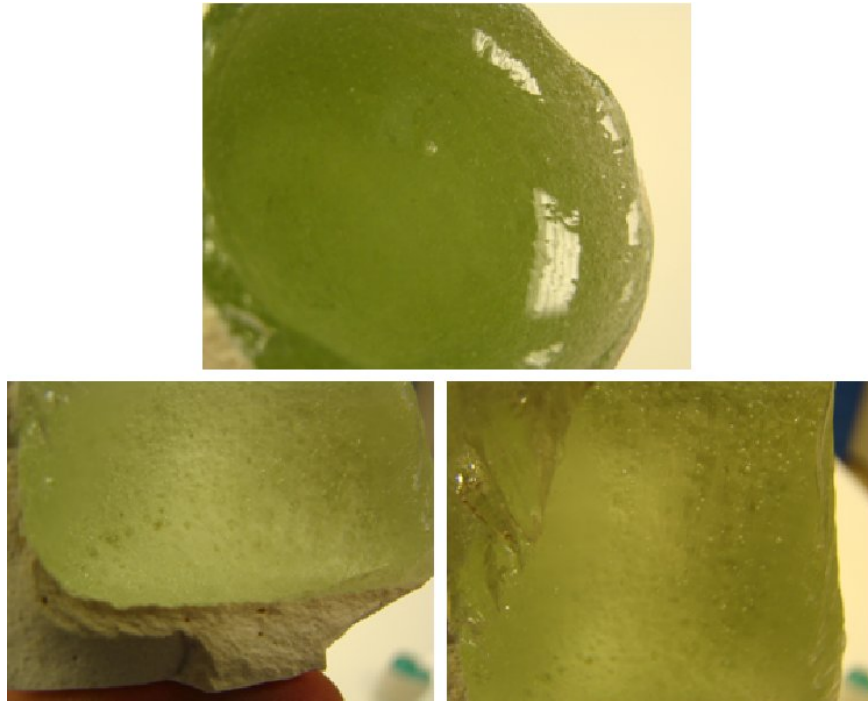
FIGURE 3.22 – Creuset n°5 : 5 jours à 1400 °C à atmosphère ambiante.

établi afin d'optimiser la durée totale des expériences, sachant que le four électrique et le four à hublot ne peuvent contenir respectivement que cinq et deux creusets de 400 cm³.

Aucun front d'oxydation n'a été observé sur les échantillons testés (cf. figures 3.21, 3.22 et 3.23). Il est apparu que de nombreuses petites bulles d'un gaz indéterminé se formaient le long des parois des creusets en silice et que le verre obtenu était homogène en couleur. La présence de bulles est préjudiciable pour les mesures optiques, car elles provoquent des réflexions et des interférences. Ne pouvant observer visuellement l'action de l'oxygène par le biais d'un front d'oxydation, nous pouvons toujours la mesurer en faisant analyser chimiquement les échantillons, et obtenir ainsi la valeur globale du rédox pour chacun d'eux. L'absence de front d'oxydation dans les échantillons des onze expériences effectuées nous mène à la conclusion que les creusets en silice vitreuse ne sont pas adaptés à l'expérience de front d'oxydation. Un autre type de creuset, en alumine cette fois, a donc été testé.

Creusets en alumine. Suite aux résultats mitigés obtenus avec les creusets en platine et en silice, il était nécessaire de retenter cette étude de fronts d'oxydation en utilisant des creusets de nature différentes, et le choix s'est porté sur ceux en alumine. Huit expériences ont été menées, à 1400 °C, sous atmosphère ambiante, avec un verre comportant ~800 ppm de fer et sans sulfate, sur des durées de un à quatre jours. A chaque fois, une génération de bulles a pu être observée dans les creusets en alumine. De même, la présence de bulles rend inutilisable les mesures optiques, et aucun front d'oxydation n'est décelable.

Bilan. N'ayant pas d'autres types de creuset à notre disposition, nous sommes donc contraints de revenir aux creusets en platine. Cependant, afin de limiter l'impact de l'oxydation du verre fondu par le platine, nous optons pour des expériences de durée courte à moyenne (de un jour à trois jours), dans de grands creusets (principalement des creusets de 800 cm³) avec des quantités de verre bien plus importantes. Ceci impose donc un plus grand nombre de fusions, afin de produire les quantités nécessaires de calcin, et également un nombre d'expériences plus restreint, car seuls deux creusets de 800 cm³ peuvent être

FIGURE 3.23 – Creusets n°10 et n°11 : 4 jours à 1400 °C avec $P_{O_2} = 1$.

placés dans le four électrique.

• **Campagne n°2.** Suite aux résultats de la première campagne d'expériences, et suite aux observations que j'ai pu faire lors des préparations d'échantillons ou encore lors des expériences elles-mêmes, j'ai pu apporter des améliorations supplémentaires afin de fiabiliser le protocole expérimental et de le rendre plus répétable.

La première modification, qui est probablement la plus notable, a été de faire préparer par un technicien expérimenté le calcin en pot de Platine de deux litres en four à flamme. Ceci présentait plusieurs avantages. Tout d'abord, le fait d'utiliser des pots de deux litres signifiait ne plus utiliser le four gros Joule, dans lequel des fusions de compositions très différentes étaient réalisées par les différents techniciens. Comme le creuset en platine du four gros Joule, dans lequel les matières premières sont fondues, peut rester en place durant plusieurs mois, son "nettoyage" se fait à chaud, et celui-ci consiste à y faire fondre du verre blanc (un peu comme un "ringage" avec une solution neutre) puis à l'évacuer. On peut donc s'attendre à avoir une pollution du calcin par des traces de fusions précédentes, ce qui expliquerait d'ailleurs les colorations inattendues obtenues sur les échantillons de verre de la première campagne. D'autre part, l'utilisation d'un four Sheffield a permis, de part sa géométrie, d'utiliser un système de bullage pour brasser et donc homogénéiser le verre. Enfin, du fait de l'expérience même du technicien en matière de fusion, nous avons une meilleure répétabilité de l'opération de fusion, ce qui était nécessaire vu la quantité de calcin à préparer. Il est à noter que les différentes fusions ont été réalisées par le même technicien, afin d'obtenir une répétabilité de l'opération encore plus grande.

La deuxième modification, qui a été de concasser le verre, a été réalisée dans le souci d'homogénéiser le plus possible le calcin utilisé lors de différentes expériences. C'est ainsi que j'ai concassé le calcin par 8 kg, puis je l'ai tamisé afin d'éliminer les "fines" (les particules de calcin de diamètre inférieur à 400 μm). Pour éviter tout moussage, j'ai décidé de ne garder que les morceaux de calcin de diamètre supérieur au millimètre.

Lors de la deuxième campagne, j'ai eu à ma disposition quatre creusets de Platine de 800 cm³ neufs. L'utilisation de creusets neufs évite toute pollution du verre par les restes d'autres essais. En temps normal, les creusets sont débarrassés du verre qu'ils contenaient puis laissés une journée dans de l'acide fluoridrique, mais cela ne suffit pas à dissoudre tous les résidus, certains éléments (tels que le fer) se combinant avec le platine. C'est d'ailleurs pour cela que les creusets neufs sont d'abord utilisés pour des verres classiques à bas taux de fer, puis pour des verres plus "polluants" pour le platine.

• **Mode opératoire final.** Chaque expérience a été menée avec deux creusets jumeaux, afin de pouvoir quantifier la répétabilité des expériences et d'avoir un échantillon de "secours" si le verre se fissurait durant une des étapes de l'expérience. La veille de l'expérience, des gaines en céramiques sont mises à chauffer doucement de 0 à 900 °C. Ces gaines sont nécessaires car le platine flue lorsque la température dépasse 1000 °C, et le creuset risquerait de se rompre lors des manipulations sous son propre poids et celui du verre qu'il contient. Ces gaines ne supportent pas les chocs thermiques importants. C'est pourquoi leur préchauffage à 900 °C est impératif, sous peine de les voir exploser une fois mises dans le four à plus de 1200 °C. Dans chaque creuset de 800 cm³ j'ai introduit 700 grammes de calcin préalablement concassé et tamisé. Les creusets étaient ensuite mis dans leur gaines à 900 °C pendant une demi-heure, pour que l'ensemble gaine-creuset-verre soit homogène en température. Les creusets gainés sont ensuite introduits dans le four à une température et pendant une durée données. Lorsque l'on sort les creusets du four au terme de l'expérience, il faut les mettre immédiatement dans un four de recuisson à 565 °C pendant une heure. On laisse ensuite le four de recuisson refroidir doucement pendant une journée et demie jusqu'à la température ambiante. La recuisson du verre est nécessaire pour éviter que le verre ne se fissure, car le platine et le verre ne se contractent pas de la même manière lors de leur refroidissement, engendrant des contraintes thermo-mécaniques pouvant provoquer des fissures dans le verre. Une fois le creuset à température ambiante, il est débarrassé de sa gaine en céramique, puis le verre est extrait du creuset à l'aide d'une carotteuse. La carotte ainsi obtenue est ensuite découpée à la scie circulaire avec lame diamantée. La lamelle obtenue est ensuite envoyée au polissage chez un sous-traitant. Lorsque la lamelle est polie optiquement sur les deux faces, le post-traitement optique peut être entrepris. Le post-traitement sera détaillé dans la section 3.4.3. Le schéma 3.24 retrace les principales étapes du protocole expérimental appliqué, et la figure 3.25 montre un creuset de platine après recuisson.

Le protocole expérimental a évolué au fil des expériences, s'enrichissant des diverses observations et réflexions que les situations rencontrées ont généré. Les expériences menées à haute température nécessitent de prendre davantage de précautions, car les mesures in-situ sont très difficiles et l'influence de certaines étapes du protocole peut s'avérer déterminante sur le résultat final.

3.4.2 Expériences réalisées.

Paramètres testés.

Lors de la première campagne, nous avons fait varier un certain nombre de paramètres :

- la nature des creusets (cf. section précédente) ;
- la durée de contact entre le verre fondu et l'atmosphère : nous avons mené les expériences sur des durées allant d'une journée à 3 jours ;
- la température : les expériences ont été réalisées à des températures de 1300 °C, 1400 °C et 1500 °C ;

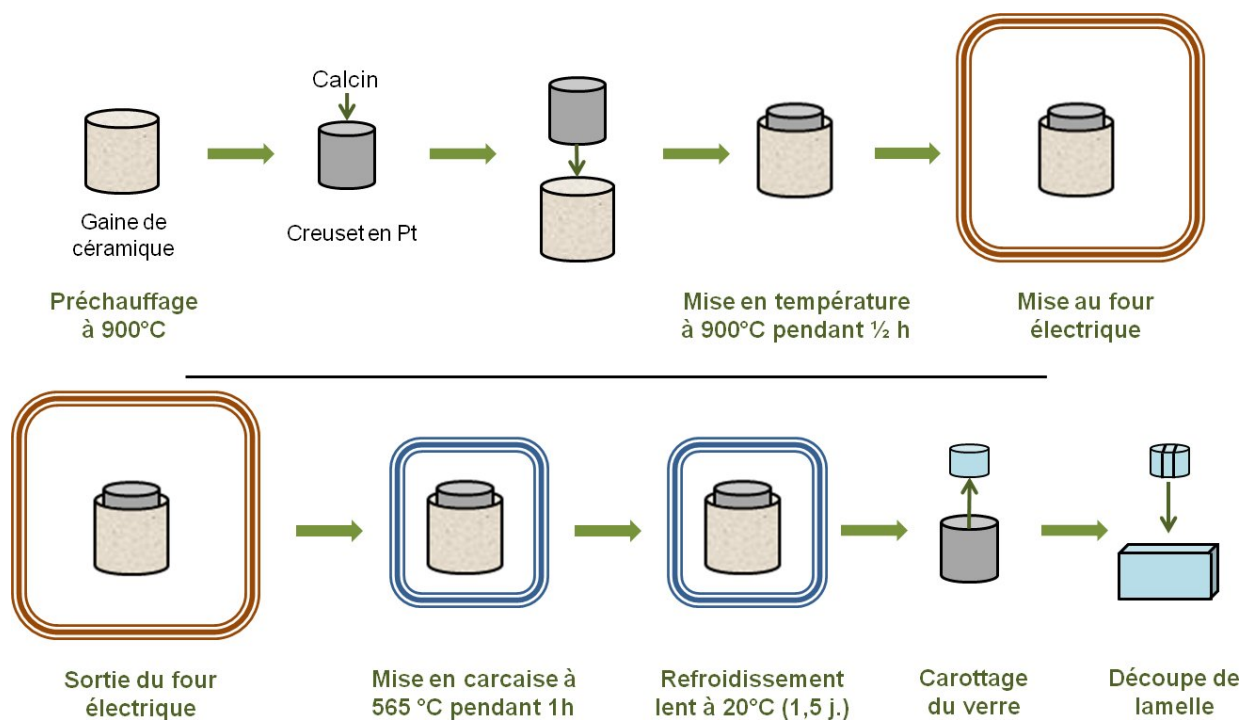


FIGURE 3.24 – Schéma récapitulatif des principales étapes du protocole expérimental appliqué durant les 2 campagnes.



FIGURE 3.25 – Creuset en platine sortant du four de recuisson.

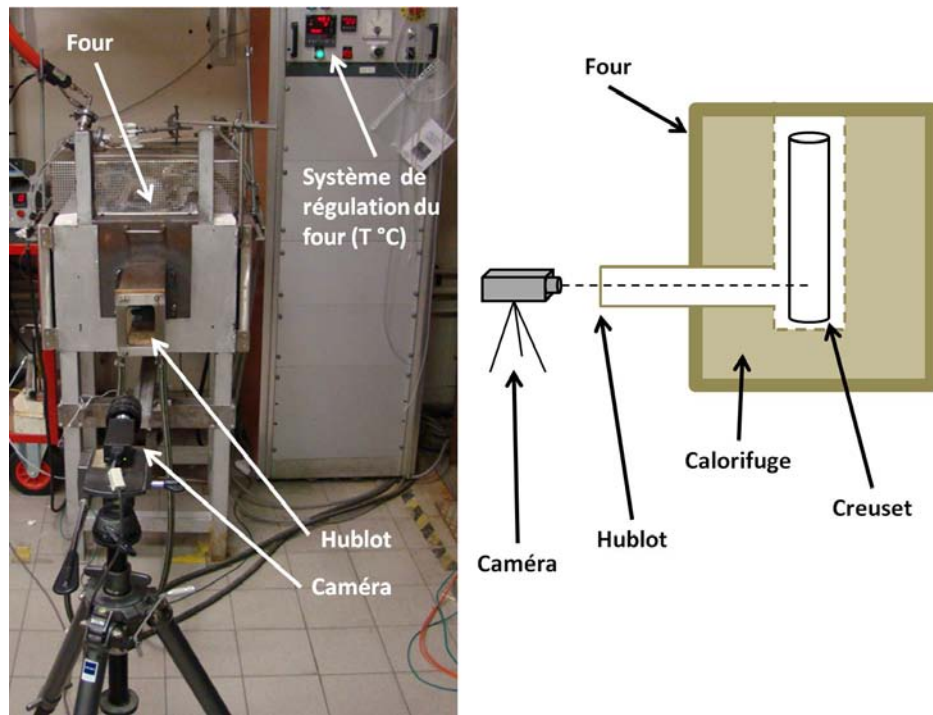


FIGURE 3.26 – Schéma d'un four à hublot.

- *la composition du verre* : nous avons fait varier les teneurs en fer et en sulfate du verre utilisé.

La deuxième campagne ayant lieu sur une période plus courte, nous avons choisi de nous concentrer sur l'étude de deux paramètres : la durée de l'expérience et la température. Les durées d'expérience sont cette fois-ci de 2 et 3 jours, et les températures de 1300 °C, 1400 °C et 1500 °C.

En parallèle des expériences en creusets de platine, j'ai utilisé un four à hublot (cf. figure 3.26) avec des creusets de silice pure transparente pour observer directement comment le calcin concassé et tamisé réagissait aux différentes températures de 1300 °C, 1400 °C et 1500 °C. L'intérêt était de voir si au bout d'une période 4 heures il restait des bulles dues à la refonte du calcin, car des bulles résiduelles sont susceptibles lors de leur ascension de modifier localement la chimie du verre, et de donner un verre inhomogène du point de vue de l'oxydation. Le four à hublot m'a permis de me rendre compte que les bulles partaient très rapidement à 1500 °C (plus aucune bulle résiduelle après 2 heures de chauffe), un peu moins rapidement à 1400 °C (verre affiné après un peu plus de 3 heures), et plus difficilement à 1300 °C (quelques bulles restant après 4 heures). Les expériences en creusets de platine se déroulant sur des périodes de 48 à 72 heures, nous pouvons donc négliger l'influence du "dégazage" du verre se déroulant dans les 2 à 4 premières heures.

Détail des expériences.

Les tableaux 3.2 et 3.3 rassemblent respectivement les différentes expériences menées lors de la première et de la deuxième campagne, avec les valeurs des différents paramètres.

Les échantillons présentaient diverses colorations, mais aucune corrélation entre la couleur de l'échantillon et les conditions opératoires subies par celui-ci n'a pu être mise en avant. Le post-traitement des échantillons devait donc se faire par une méthode différente de la colorimétrie.

Cas	Durée		Température (°C)			Atmosphère			Proportion de fer (ppm)		Proportion de sulfate	
	1 j.	3 j.	1300	1400	1500	Air	O ₂	N ₂	800	1500	avec	sans
A	×			×		×			×			×
B		×		×		×			×			×
C		×		×			×		×		×	
D		×		×		×			×		×	
E		×		×		×			×			×
F		×		×				×	×		×	
G		×	×			×			×		×	
H		×			×	×			×		×	
I		×		×		×			×			×
J		×		×		×				×	×	
K	×			×		×			×		×	

TABLEAU 3.2 – Expériences menées lors de la campagne n°1 en faisant varier différents paramètres : durée de l'expérience, composition de l'atmosphère en contact avec le verre, température et proportions de fer et de sulfate.

Cas	Durée		Température (°C)			Atmosphère	Proportion de fer (ppm)	Proportion de sulfate
	2 j.	3 j.	1300	1400	1500			
A'		×	×			×	×	×
B'	×		×			×	×	×
C'		×		×		×	×	×
D'	×			×		×	×	×
E'	×			×		×	×	×
F'		×		×		×	×	×
G'	×				×	×	×	×
H'	×				×	×	×	×
I'		×			×	×	×	×
J'		×			×	×	×	×
K'		×	×			×	×	×
L'	×		×			×	×	×

TABLEAU 3.3 – Expériences menées lors de la campagne n°2 en faisant varier différents paramètres : durée de l'expérience, composition de l'atmosphère en contact avec le verre, température et proportions de fer et de sulfate.

3.4.3 Exploitation des expériences.

Pour pouvoir exploiter les échantillons obtenus, et ainsi caractériser l'influence de l'oxydation du verre sur les réactions chimiques, nous avons besoin d'une méthode de mesure de la concentration en fer.

Une première possibilité aurait été l'analyse chimique. Cependant, le laboratoire d'analyse chimique a besoin d'un minimum de 50 grammes de verre pour déterminer les concentrations globales du verre en Fe^{2+} et Fe^{3+} , ce qui n'est pas satisfaisant pour ce que l'on veut faire, à savoir observer localement en fonction de la profondeur de l'échantillon une évolution de ces concentrations.

L'utilisation d'un spectromètre classique semblait également permettre une telle mesure, mais un tel appareil permet de remonter aux concentrations en fer à partir d'un échantillon homogène ayant une épaisseur de 3 mm environ.

L'analyse par microsonde nous permettrait d'obtenir des informations sur l'homogénéité de nos verres, et notamment sur la migration des alcalins présents dans le verre. La microsonde apporte des informations précieuses, mais ne permet cependant pas de différencier lors de la mesure les concentrations en Fe^{2+} et en Fe^{3+} .

Nous avons opté pour le spectromètre à fibre optique, qui permet de pointer sur un disque de 2 mm de diamètre et d'obtenir les spectres de transmission sur cette petite zone. La concentration en Fe^{2+} est ensuite déduite des valeurs de transmission mesurée, ce qui nous permet d'obtenir un profil de concentration en Fe^{2+} en fonction de la profondeur de l'échantillon. Lors de la dernière campagne, j'ai eu connaissance d'un nouvel appareil de mesure, la caméra hyperspectrale, permettant d'obtenir également les spectres de transmission d'un échantillon donné, mais de manière beaucoup plus rapide et surtout avec une bien meilleure résolution spatiale. Ces différentes méthodes de mesure sont présentées dans les paragraphes suivants.

Spectromètre à fibre optique.

Nous avons opté lors de la première campagne pour le spectromètre à fibre optique, qui permet de focaliser sur un disque de 2 mm de diamètre et d'obtenir les spectres de transmission et de réflexion sur cette petite zone. La figure 3.27 montre ainsi un exemple d'échantillon analysé au spectromètre à fibre optique. Nous avons obtenu les spectres en 43 points sur trois lignes perpendiculaires à l'interface, soit 129 spectres à analyser pour cet échantillon (cf. figure 3.28 pour un exemple de spectre de transmission). L'intérêt de cette méthode est de pouvoir remonter jusqu'à la concentration molaire en Fe^{2+} par la relation (3.29) :

$$FeO(\% \text{massique}) = \frac{1,1491}{\text{épaisseur (mm)}} \times \log\left(\frac{1}{T_i}\right) \quad (3.29)$$

$$\text{avec } T_i = \frac{\sqrt{(1 - r_1)^2 (1 - r_2)^2 + 4 T_{1000}^2 r_1 r_2} - (1 - r_1)(1 - r_2)}{2 T_{1000} r_1 r_2};$$

T_{1000} la transmission à 1000 nm ;

r_1 le coefficient de réflexion de la première face ;

r_2 le coefficient de réflexion de la deuxième face.

Les paramètres r_1 et r_2 sont calculés à partir des transmissions et réflexions à 1000 nm. Cette formule empirique a été déduite par Pedro Mazon (Aviles R&D Center, Saint-Gobain) suite à une étude comparative de différents types de verres Saint-Gobain.

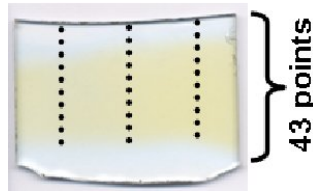


FIGURE 3.27 – Echantillon D passé au spectromètre à fibre optique : 43 points mesurés sur chaque ligne verticale.

• **Calibration et incertitude.** Un travail de calibration a été réalisé pour vérifier la capacité du spectromètre à fibre optique à donner une mesure absolue de transmission. Pour cela deux tests ont été effectués. Tout d'abord, trois échantillons de verre d'usine (que l'on nommera verre U1, verre U2 et verre U3), ont été placés dans le spectromètre à fibre optique, et les spectres de transmission ont été relevés en 75 points de chaque échantillon. Ces échantillons étant issus des usines, ils sont homogènes en composition, et leurs compositions globales sont connues. Ceci donne pour chaque verre une valeur de référence de concentration en FeO à laquelle comparer les mesures réalisées par nos soins. Les verres U1, U2 et U3 ont d'ailleurs une teneur en fer très proche de celle de nos propres échantillons. Le deuxième test a été l'utilisation d'un spectromètre récent appelé $\lambda 900$, ayant une plus grande précision de mesure que le spectromètre à fibre optique. L'utilisation du spectromètre $\lambda 900$ nécessite un échantillon homogène, ce qui est le cas pour les verres U1, U2 et U3, mais pas pour les verres 1, 2 et 3. Les mesures par spectromètre $\lambda 900$ et par spectromètre à fibre optique ont donné des résultats très proches des valeurs données par les usines. Ainsi dans le cas du verre U1, l'écart relatif entre les concentrations en FeO mesurées n'excédait pas les 0,15%. Cette concordance des résultats nous a permis de vérifier que le spectromètre à fibre optique était bien calibré.

Les incertitudes de mesure, associées à l'équation (3.29), peuvent venir de l'épaisseur de l'échantillon mesurée et du terme T_i . Les épaisseurs des échantillons étaient mesurées au μm près pour des épaisseurs de l'ordre de 3 mm. Les incertitudes combinées des paramètres T_{1000} , r_1 et r_2 nous donnent une mesure de la concentration massique FeO à ± 5 ppm dans le pire des cas, c'est-à-dire à $\pm 5 \cdot 10^{-4}\%$. Les échantillons ayant été placés longtemps à des températures de 1300, 1400 et 1500 °C, l'équilibre thermodynamique peut être considéré comme atteint à l'interface du verre. Le verre étant plus oxydé à l'interface verre/air, la concentration en FeO y sera la plus faible. On obtient les concentrations massiques d'équilibre en FeO suivantes : 0,0079% à 1300 °C, 0,0131% à 1400 °C, et 0,0198% à 1500 °C. Pour le cas le moins favorable, donc à la température la plus basse, nous obtenons donc une incertitude de mesure de la concentration en FeO de l'ordre de 6,33%.

• **Tracé de profils.** Le déplacement de la fenêtre de mesure donne donc les profils de Fe^{2+} pour chaque échantillon (cf. figure 3.29).

Caméra hyperspectrale.

L'imagerie hyperspectrale reprend le concept du spectromètre, mais en l'appliquant à une image complète. Avec le spectromètre à fibre optique, nous pointons le faisceau lumineux sur une petite surface (un disque de 2 mm de diamètre) de l'échantillon, nous obtenons les spectres de transmission pour cette zone, puis nous translatons l'échantillon et réitérons l'opération. La caméra hyperspectrale reprend le même concept, à quelques différences près. Cette fois-ci, nous obtiendrons les spectres de transmission pour chaque pixel de l'image prise

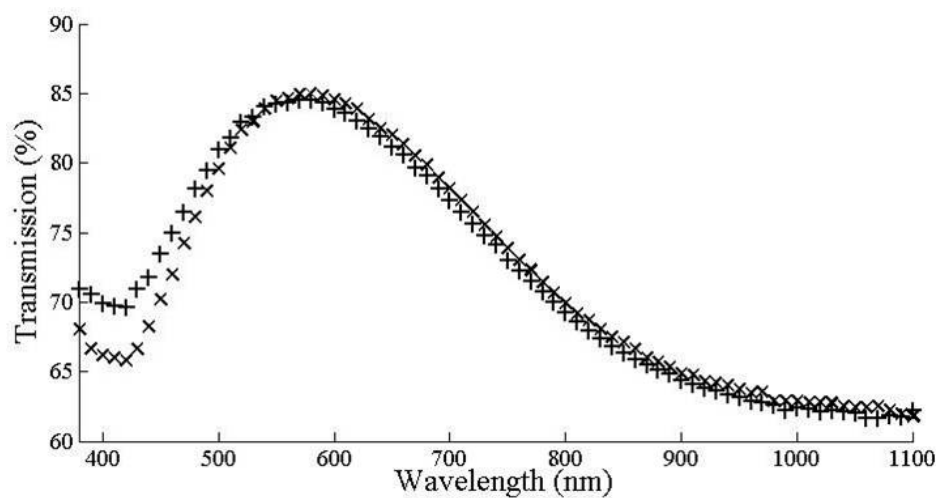


FIGURE 3.28 – Echantillon D passé au spectromètre à fibre optique : exemples de spectres de transmission obtenus en différents points de l'échantillon.

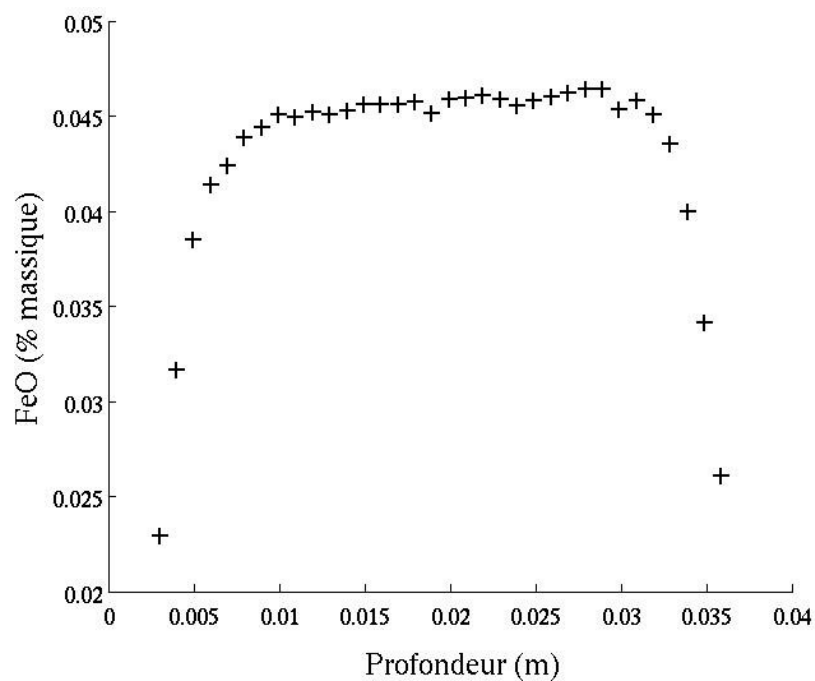


FIGURE 3.29 – Exemple de profil de concentration massique en FeO(%) en fonction de la profondeur par rapport à l'interface gaz/verre. Echantillon L1'.

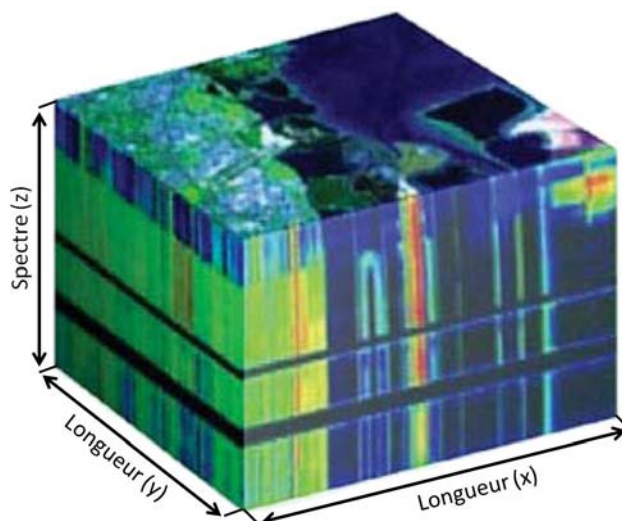


FIGURE 3.30 – Exemple de cube hyperspectral : 2 dimensions pour le spatial et une dimension pour le spectral.

par la caméra hyperspectrale. Chaque pixel de l'image prise par la caméra hyperspectrale contiendra donc en plus des informations spatiales, une information spectrale (cf. figure 3.30). Nous parlons d'imagerie hyperspectrale lorsque le spectre obtenu contient plus de 30 longueurs d'ondes différentes, et d'imagerie multispectrale quand il n'y en a qu'une dizaine [37]. A l'heure actuelle il nous est possible d'obtenir des spectres avec plus de 400 longueurs d'ondes émises. Les gammes spectrales peuvent aller de l'ultraviolet au proche infrarouge, soit une plage de longueurs d'onde : 200 - 2500 nm. Cela nous convient tout à fait puisque la longueur d'onde nous intéressant ici est située à 1000 nm. Une image hyperspectrale peut être obtenue de différentes manières. Une des possibilités est d'éclairer la scène de prise de vue (et donc l'objet étudié) à l'aide d'une lampe dont on peut faire varier précisément la longueur d'onde d'émission, et de prendre une image pour chaque longueur d'onde testée. Les différentes images sont ensuite regroupées pour reconstituer un spectre "continu" dans chaque pixel. Un autre procédé consiste à éclairer la scène avec une lampe à émission homogène et constante et de prendre de images par tranches de la scène. L'échantillon est alors translaté, et la lumière passe par un système dispersif avant d'atteindre la caméra, pour "décomposer" l'émission de lumière arrivant sur chaque pixel et donc obtenir le spectre de transmission pour chacun d'eux. Cette méthode est donc beaucoup plus précise, et beaucoup plus rapide que le spectromètre à fibre optique. Sa plus grande résolution spatiale nous permet de mesurer la concentration du fer au plus près de l'interface. Elle nous permet d'obtenir en une seule mesure une cartographie complète de notre échantillon, et d'observer les potentielles inhomogénéités des échantillons (voir figure 3.31). Nous n'avons utilisé cette technique de mesure optique que sur les échantillons de la campagne de 2011.

Cette image peut donc fournir de nombreuses informations sur les propriétés de l'objet étudié. Cette technique est apparue à la fin des années 1990 et est utilisée depuis 2009 à Saint-Gobain Recherche, notamment pour les dépôts de couche sur le verre [29].

Microsonde électronique EPMA (Electron Probe Micro Analyser).

L'utilisation d'un appareil tel que la microsonde électronique nous permet d'obtenir une composition de l'échantillon considéré. Cette analyse est fondée sur la mesure de l'intensité du rayonnement X émis par l'échantillon, suite à l'excitation de celui-ci. On peut effective-

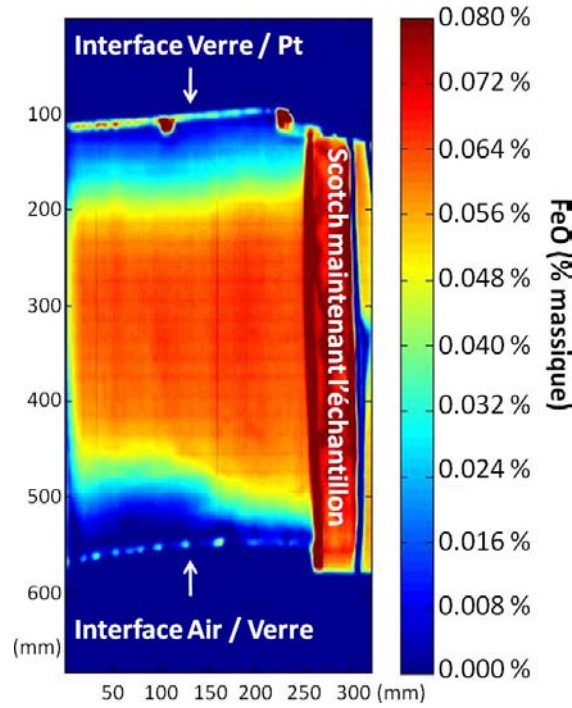


FIGURE 3.31 – Exemple d’une image hyperspectrale d’un échantillon de verre.

ment relier l’intensité d’un rayonnement X caractéristique à la concentration de l’élément correspondant. Les moyens actuels permettent d’analyser quantitativement des éléments légers, des structures complexes comme les couches minces ou encore des échantillons stratifiés. Un dispositif de microsonde est généralement composé d’un canon à électrons, d’une colonne électronique (dont le but est de focaliser le faisceau d’électrons sur une zone définie de l’échantillon), d’un dispositif permettant de balayer l’ensemble de l’échantillon, de détecteurs de rayonnement X et d’un microscope optique. Ce dispositif est représenté sur la figure 3.32. Dans un premier temps, le canon à électrons génère un faisceau d’électrons que la colonne électronique focalise sur l’échantillon. L’énergie du faisceau d’électrons peut varier de 5 à 40 keV. Suite à ce bombardement électronique, les atomes de surface de l’échantillon sont excités et des électrons de ces atomes sont éjectés. Il s’ensuit alors une réorganisation des électrons restants sur les orbitales atomiques, conduisant à une émission de photons X. Ces photons sont ensuite analysés par le spectromètre du dispositif. Il est à noter que les énergies caractéristiques récoltées sont pratiquement indépendantes de l’état physique et chimique de l’atome diffusant. On ne peut donc pas distinguer, par exemple, les atomes de fer formant du FeO de ceux formant du Fe₂O₃. Nous obtenons la teneur totale en fer de la zone visée par le canon à électrons. Une analyse quantitative d’un échantillon nécessite au préalable un polissage optique et une métallisation carbone de la surface polie. Cet appareil quantifie les divers composés de l’échantillon mesuré avec une précision inférieure au pourcent. Son seuil limite de détection est de 0,02%. Nous nous trouvons donc un peu au-dessus de la limite pour la mesure de la teneur en fer (de l’ordre de 0,08%). Dans notre cas l’énergie du faisceau d’électrons était de 15 keV. L’échantillon fourni au laboratoire de mesure par microsonde électronique était constitué de 7 barrettes de verre, chacune étant tirée d’une expérience différente (cf. figure 3.33). Nous avons ici une barrette pour chaque configuration de durée et de température testées durant la campagne 2011, ainsi qu’une barrette témoin (la n°5 appelée M1’). J’ai produit la barrette témoin en mettant 400 grammes de calcin concassé/tamisé à 1400 °C durant 2 heures. Cette barrette est donc un témoin de l’état initial supposé de toutes les expériences de 2011. Un relevé linéaire de mesures a été

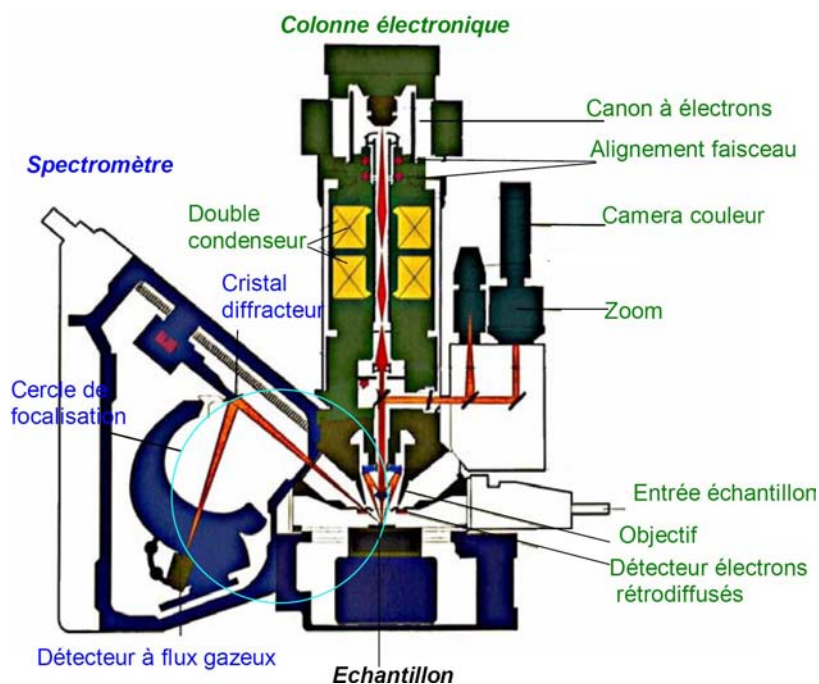


FIGURE 3.32 – Schéma d'un appareillage de EPMA.

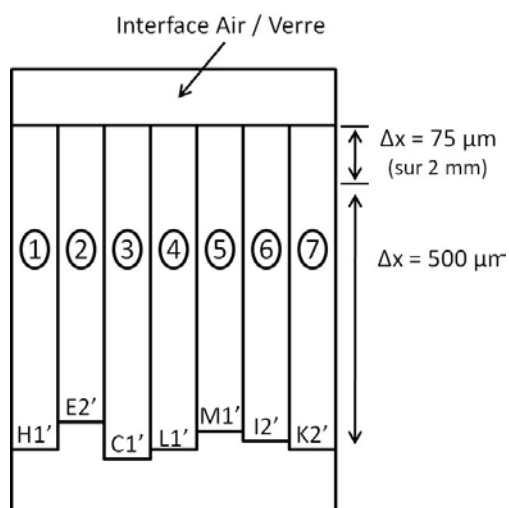


FIGURE 3.33 – Schéma de l'échantillon donné à la microsonde, constitué de 7 carottes différentes.

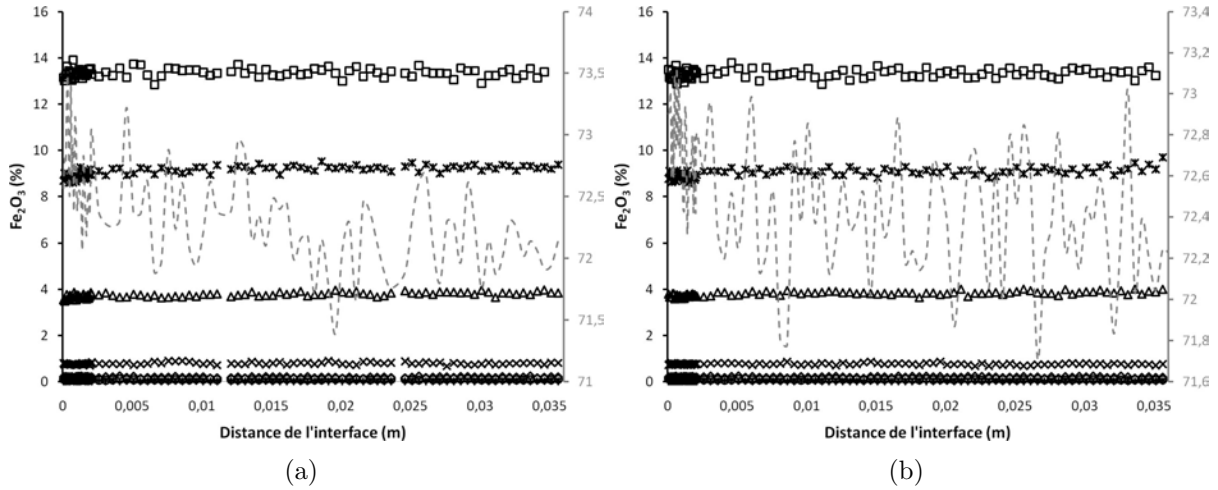


FIGURE 3.34 – Mesures par microsonde électronique des carottes n°5 (a) et n°7 (b) : \square : le Na_2O , \triangle : le MgO , \times : le Al_2O_3 , \circ : le Fe_2O_3 , $+$: le SO_3 , \diamond : le K_2O , $*$: le CaO , et $--$: le SiO_2 . La teneur en SiO_2 est reportée sur l'axe secondaire du graphique du fait de sa très grande concentration massique.

réalisé sur chaque barette. Nous avons donc obtenu des profils de concentrations en fonction de la profondeur de l'échantillon. Les mesures ont été réalisées tous les 75 μm sur les deux premiers millimètres en partant de l'interface air/verre, puis tous les 500 μm sur le reste des barettes. Les divers éléments mesurés étaient les suivants : Na, K, Ca, Si, Al, Mg, S et Fe. Les valeurs obtenues sur les sept barettes montrent une grande homogénéité de concentration pour chaque élément. Les figures 3.34 et 3.35 regroupent les mesures effectuées sur les barettes n°5 et n°7, correspondant respectivement aux cas M1' (échantillon témoin) et K2' (3 jours à 1300 °C). Si l'on se focalise sur la mesure de la teneur en fer (voir figure 3.36), on s'aperçoit que la teneur varie entre 0,07% et 0,11% pour toutes les barettes de verre. Le calcin que nous avons utilisé avait donc bien une teneur en fer comparable pour chaque expérience menée en 2011, et cette teneur en fer est bien distribuée de façon homogène sur tout l'échantillon, quelles que soient les conditions opératoires. Nous devons cependant rester prudents sur cette affirmation, car la teneur en fer est assez faible et se situe près de la limite de détection de la microsonde électronique.

Par ailleurs, il a été prévu qu'un échantillon soit testé à l'aide d'un synchrotron. Cet appareil reprend le principe du bombardement de l'échantillon par des électrons et de mesure des rayonnements dus à l'excitation des atomes de l'échantillon. La mesure est néanmoins beaucoup plus précise, mais également beaucoup plus onéreuse. La mesure n'aura cependant lieu qu'après la rédaction de ce manuscrit, l'obtention de créneaux de mesure par synchrotron étant particulièrement longs.

3.4.4 Discussion des résultats.

Observations brutes.

La section précédente a permis de voir comment les profils de concentration en Fe^{2+} en fonction de la profondeur de verre étaient obtenus à partir des mesures optiques. La première mesure effectuée à partir de ces profils "bruts" a été celle de l'épaisseur de verre sur laquelle l'oxydation a modifié la composition du verre. Pour cela, la valeur maximale de $\text{FeO}(\%)$, FeO_{max} , est dans un premier temps relevée. Ensuite, connaissant la pression partielle d'oxygène dans le four électrique ($P_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$), et la solubilité de l'oxygène à la

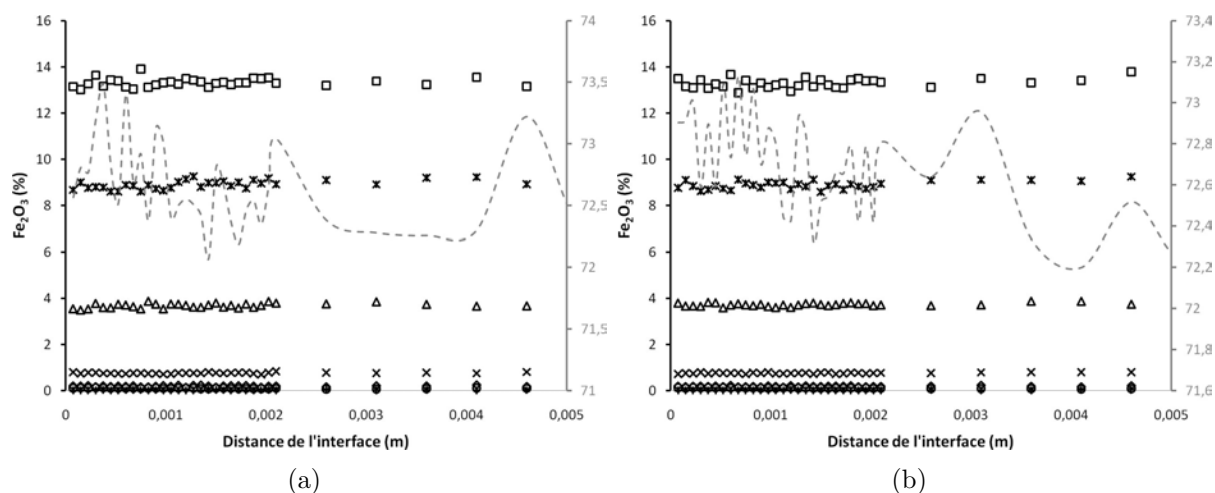


FIGURE 3.35 – Zoom sur les mesures par microsonde électronique des 5 premiers millimètres des carottes n°5 (a) et n°7 (b) : \square : le Na_2O , \triangle : le MgO , \times : le Al_2O_3 , \circ : le Fe_2O_3 , $+$: le SO_3 , \diamond : le K_2O , $*$: le CaO , et $--$: le SiO_2 . La teneur en SiO_2 est reportée sur l'axe secondaire du graphique du fait de sa très grande concentration massique.

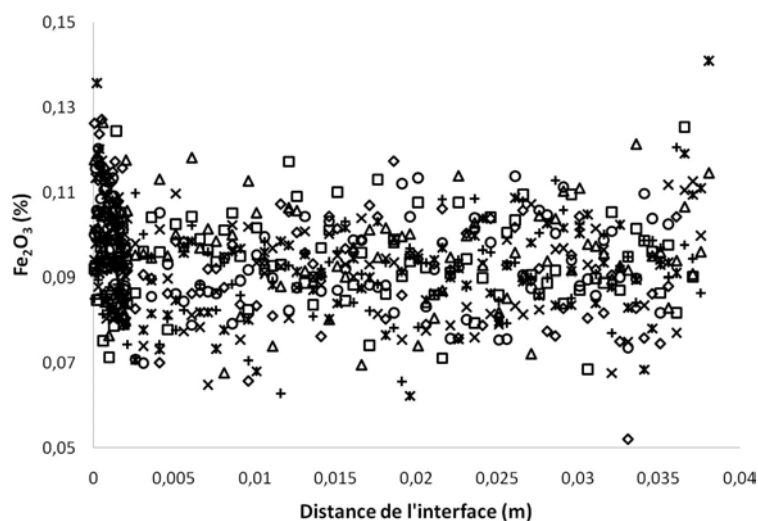


FIGURE 3.36 – Mesures de la teneur en fer totale sur les 7 barettes de l'échantillon par microsonde électronique.

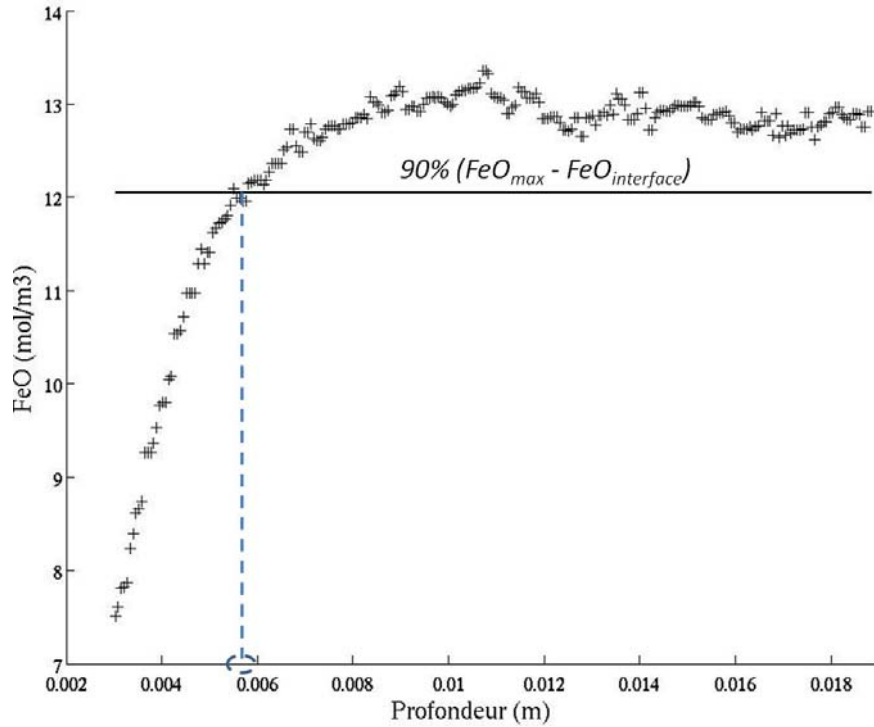


FIGURE 3.37 – Exemple d'évolution de concentration en FeO sur laquelle l'épaisseur de verre modifié est directement mesurée. Mesure par caméra hyperspectrale sur l'échantillon L1'.

température opératoire, la concentration de FeO(%) à l'équilibre à l'interface, $FeO_{interface}$, en est déduite. La profondeur de verre correspondant à 90% de l'écart entre FeO_{max} et $FeO_{interface}$ a ensuite été mesurée sur les profils (cf. figure 3.37). La profondeur ainsi mesurée n'est cependant pas exactement la profondeur réelle modifiée, car les mesures par spectromètre ou caméra hyperspectrale ne peuvent commencer exactement à l'interface de l'échantillon. Il s'agit d'ailleurs de la principale limitation des mesures optiques dans notre cas. La présence de l'interface du verre va en effet engendrer des réflexions parasites, et donc un relevé de transmission faussé sur les premiers millimètres de mesure. L'erreur de mesure est cependant considérée comme étant du même ordre de grandeur pour chaque échantillon testé, suivant la méthode de mesure utilisée, ce qui permet donc de comparer les différentes mesures entre elles et de voir l'influence des conditions opératoires.

Les tableaux 3.4 et 3.5 rassemblent les mesures effectuées sur les échantillons de la première et de la deuxième campagne. La figure 3.38 représente, pour les échantillons de la campagne 2011, l'évolution de l'épaisseur de verre modifié en fonction de la température.

On remarque que l'épaisseur de verre dont la composition chimique a changé augmente avec la température du verre, et que les mesures faites avec la caméra hyperspectrale sont en bon accord avec celles réalisées avec le spectromètre à fibre optique. On remarque cependant que l'écart entre les mesures à même température est plus important à 1500 °C. Il faut dire que les échantillons ayant séjourné trois jours à 1500 °C ne montrent pas un front d'oxydation aussi franc que les échantillons ayant séjourné à 1300 °C et 1400 °C. Les profils obtenus sont beaucoup plus plats et la valeur maximale de FeO(%) est clairement inférieure à celles relevées sur les autres profils. Sachant que le même calcin a été utilisé pour toutes les expériences, nous en avons déduit que dans le cas des expériences de trois jours à 1500 °C, le verre avait été très oxydé par l'air et par le platine, au point que la concentration en FeO au cœur de l'échantillon de verre ait été modifiée. A ce moment-là, l'hypothèse de milieu

Cas	Température (°C)	Durée (jours)	Proportion de fer (ppm)	Epaisseur modifiée (m) 90% ($\text{FeO}_{max} - \text{FeO}_{interface}$) Spectromètre à fibre optique
G	1300	3	800	0,0109
A	1400	1	800	0,0141
B	1400	3	800	0,0103
D	1400	3	800	0,0146
J	1400	3	1500	0,0135
H	1500	3	800	0,0143

TABLEAU 3.4 – Mesures brutes effectuées sur les profils de concentration de $\text{FeO}(\%)$: 90% de l'écart entre FeO_{max} et $\text{FeO}_{interface}$. Echantillons de la campagne de 2009.

semi-infini qui est sous-entendue par la méthode de mesure brute explicitée plus haut n'est plus valable : il s'agit alors d'une mesure de diffusivité en milieu confiné. Cette première constatation nous mène à la conclusion que les durées d'expérience doivent être adaptées aux températures opératoires pour pouvoir utiliser cette méthode de mesure. Ainsi il serait préférable lors de prochaines expériences de laisser les échantillons trois jours à 1300 °C, deux jours à 1400 °C et un jour à 1500 °C pour obtenir des fronts d'oxydation nets et visibles. Lorsque l'on retire de la figure 3.38 les mesures relevées pour les expériences de 3 jours à 1500 °C, on obtient la figure 3.39, qui montre une évolution en fonction de la température beaucoup plus cohérente.

Nous avons choisi de fixer deux durées et trois températures pour pouvoir observer l'évolution des diffusivités en fonction de la température, et s'assurer que la durée d'expérience n'ait aucune influence sur elles. Dans les expériences à 1300 °C, la durée n'a pas d'influence notable sur les diffusivités relevées. Ceci signifie donc que pour ces durées et cette température, l'hypothèse de milieu semi infini est bien vérifiée. Le fait que la durée ait une influence sur les diffusivités mesurées lors des expériences à 1500 °C montre au contraire que pour cette température (et donc les diffusivités), les durées étaient trop longues pour pouvoir toujours se considérer en milieu semi infini, et que les effets des frontières du milieu se sont faits sentir.

Exploitation des données : hypothèses et corrélations.

Une autre manière d'exploiter ces profils de concentration en $\text{FeO}(\%)$ est de les approximer par des lois théoriques, permettant ainsi de remonter à certains paramètres, tels que la diffusivité du fer ou de l'oxygène, d'un point de vue macroscopique.

Des corrélations de courbe avec deux modèles différents ont été effectuées. Le premier est simplement la solution de diffusion pure, pour laquelle les valeurs de diffusivité et d'abscisse de départ de la courbe ont été calculées, de manière à avoir une bonne correspondance entre les deux courbes. La méthode des moindres carrés est utilisée pour optimiser la correspondance des courbes, par l'intermédiaire de la fonction "lsqcurvefit" de Matlab. Ainsi, une diffusivité apparente de l'oxygène, prenant en compte la réaction chimique du fer, est estimée. Cela revient à écrire :

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = D_{O_2} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} + R_{O_2} \quad \leftrightarrow \quad \frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = D_{O_{2app}}(C_{O_2}) \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} \quad (3.30)$$

D'autre part, chaque courbe expérimentale est ajustée à une courbe issue de la résolution

Cas	Température (°C)	Durée (jours)	Epaisseur modifiée (m) 90% (FeO_{\max} - $\text{FeO}_{\text{interface}}$)	
			Spectromètre à fibre optique	Caméra hyperspectrale
B'	1300	2	$9,29 \cdot 10^{-3}$	$7,69 \cdot 10^{-3}$
			-	-
L'	1300	2	$8,64 \cdot 10^{-3}$	$6,13 \cdot 10^{-3}$
			$8,83 \cdot 10^{-3}$	$5,82 \cdot 10^{-3}$
A'	1300	3	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$9,21 \cdot 10^{-3}$
			-	-
K'	1300	3	$5,58 \cdot 10^{-3}$	-
			$8,15 \cdot 10^{-3}$	$8,30 \cdot 10^{-3}$
D'	1400	2	$9,77 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$
			-	-
E'	1400	2	$8,86 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-2}$
			$1,01 \cdot 10^{-2}$	$1,19 \cdot 10^{-2}$
C'	1400	3	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$
			-	$8,36 \cdot 10^{-3}$
F'	1400	3	-	-
			$1,04 \cdot 10^{-2}$	$1,13 \cdot 10^{-2}$
G'	1500	2	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$1,48 \cdot 10^{-2}$
			-	-
H'	1500	2	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$1,24 \cdot 10^{-2}$
			$9,37 \cdot 10^{-3}$	$1,18 \cdot 10^{-2}$
I'	1500	3	-	-
			$1,12 \cdot 10^{-2}$	$9,11 \cdot 10^{-3}$
J'	1500	3	$9,37 \cdot 10^{-3}$	$8,76 \cdot 10^{-3}$
			-	-

TABLEAU 3.5 – Mesures brutes effectuées sur les profils de concentration de $\text{FeO}(\%)$: 90% de l'écart entre FeO_{\max} et $\text{FeO}_{\text{interface}}$. Echantillons de la campagne de 2011.

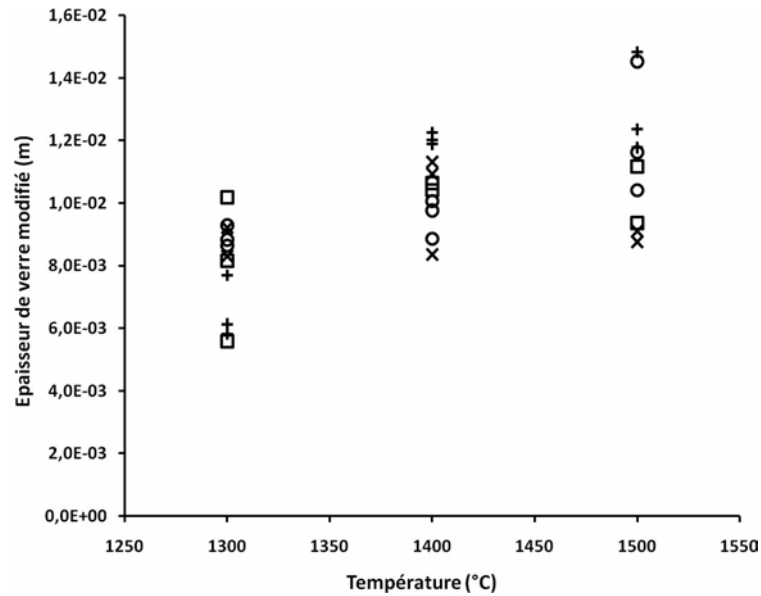


FIGURE 3.38 – Mesures brutes des échantillons de la campagne de 2011 : × : mesure par caméra hyperspectrale des échantillons de 3 jours, + : mesure par caméra hyperspectrale des échantillons de 2 jours, □ : mesure par spectromètre à fibre optique des échantillons de 3 jours, ○ : mesure par spectromètre à fibre optique des échantillons de 2 jours.

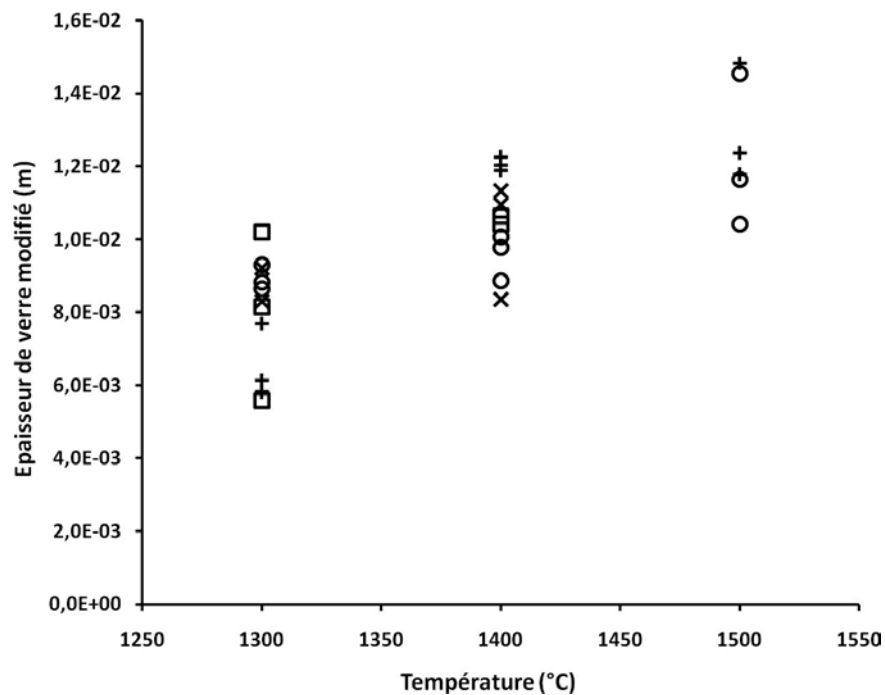


FIGURE 3.39 – Mesures brutes des échantillons de la campagne de 2011 : × : mesure par caméra hyperspectrale des échantillons de 3 jours, + : mesure par caméra hyperspectrale des échantillons de 2 jours, □ : mesure par spectromètre à fibre optique des échantillons de 3 jours, ○ : mesure par spectromètre à fibre optique des échantillons de 2 jours. Les mesures des échantillons ayant séjourné 3 jours à 1500 °C ont été retirées.

Cas	Température (°C)	Durée (jours)	Proportion de fer (ppm)	D_{O_2} apparente corrélation diffusion pure m^2/s	D_{O_2} [9] m^2/s	D_{O_2} effective corrélation modèle m^2/s
G	1300	3	800	2,80E-11	1,97E-10	3,79E-11
A	1400	1	800	1,21E-10	3,80E-10	2,14E-10
B	1400	3	800	5,19E-11	3,80E-10	4,14E-11
D	1400	3	800	8,28E-11	3,80E-10	6,35E-11
J	1400	3	1500	8,92E-11	3,80E-10	1,30E-10
H	1500	3	800	2,65E-11	6,79E-10	2,87E-11

TABLEAU 3.6 – Mesures de diffusivités apparentes (corrélation effectuée avec la solution de diffusion pure), et de diffusivités effectives (corrélation effectuée avec la solution numérique du modèle de comportement) réalisées sur les échantillons de la campagne de 2009, à l'aide du spectromètre à fibre optique.

numérique du modèle de comportement exposé dans la section 3.3.2. Là encore, la méthode des moindres carrés est utilisée pour minimiser l'écart entre les points expérimentaux et la solution numérique. Nous faisons pour cela varier de la même manière que précédemment la diffusivité et l'abscisse de départ de la solution numérique. Par ce moyen, la diffusivité réelle de l'oxygène dans le verre est obtenue. La réaction est en effet prise en compte, non plus dans la diffusivité, mais dans les différents termes de l'équation différentielle :

$$\left[1 + \overline{D_{Fe}} f(C) \right] \frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} + 2 \eta [1 + f(C)] \frac{\partial C}{\partial \eta} - \overline{D_{Fe}} g(C) \left(\frac{\partial C}{\partial \eta} \right)^2 = 0 \quad (3.31)$$

Le tableau 3.6 montre les différentes diffusivités apparentes et effectives que nous avons pu déduire des expériences de fronts d'oxydation menées lors de la première campagne en 2009. On remarque des différences entre les diffusivités mesurées suivant les conditions opératoires, mais elles ne suivent pas tout à fait l'évolution de température. Nos valeurs sont un ordre de grandeur inférieures à celle de Beerkens [9]. Du fait des difficultés rencontrées lors des expériences, et voulant confirmer ce résultat, nous avons donc mené une nouvelle campagne de mesures en 2011, en faisant évoluer le mode opératoire (cf. section 3.4.1). Les résultats sont synthétisés dans les tableaux 3.7 et 3.8.

Une bonne correspondance entre les diffusivités déduites des mesures de spectromètre et celles déduites des mesures de caméra hyperspectrale est établie. On remarque également que les diffusivités effectives et apparentes mesurées sont du même ordre, mais que les diffusivités effectives (déduites de la solution numérique du modèle de comportement) sont légèrement supérieures aux diffusivités apparentes (déduites de la solution de diffusion pure). Cette tendance s'explique par le fait que la réaction est incluse dans les diffusivités apparentes : seules les molécules ayant diffusé **et** n'ayant pas réagi sont alors considérées, ce qui a pour effet de diminuer la diffusivité relevée. Les résultats obtenus sont donc cohérents avec les approches utilisées pour les obtenir.

Les figures 3.40 et 3.41 montrent que les diffusivités augmentent avec la température. Cependant, cette fois-ci encore, les valeurs obtenues à 1500 °C présentent une grande disparité. Si l'on retire les valeurs obtenues pour trois jours à 1500 °C, on obtient les courbes 3.42(a) et 3.42(b). Celles-ci montrent une dispersion moins grande des valeurs de diffusivités à 1500 °C. D'autre part, on remarque que les valeurs de diffusivité effective sont toujours un

Cas	Température (°C)	Durée (jours)	D _{O₂} apparent (m ² /s) (Corrélation de la solution de diffusion pure)	
			Spectromètre à fibre optique	Caméra hyperspectrale
B'	1300	2	3,21E-11	4,34E-11
			-	-
L'	1300	2	3,29E-11	2,67E-11
			3,01E-11	2,23E-11
A'	1300	3	4,48E-11	3,42E-11
			-	-
K'	1300	3	1,92E-11	-
			2,78E-11	3,08E-11
D'	1400	2	7,40E-11	7,34E-11
			-	-
E'	1400	2	6,30E-11	8,88E-11
			6,95E-11	6,75E-11
C'	1400	3	5,54E-11	6,76E-11
			-	3,7236E-11
F'	1400	3	-	-
			5,16E-11	4,60E-11
G'	1500	2	1,54E-10	8,59E-11
			-	-
H'	1500	2	1,43E-10	1,63E-10
			8,75E-11	6,85E-11
I'	1500	3	-	-
			7,31E-11	3,34E-11
J'	1500	3	2,71E-11	3,24E-11
			-	-

TABEAU 3.7 – Valeurs de diffusivités apparentes (Corrélation effectuée avec la solution de diffusion pure), déduites des mesures réalisées sur les échantillons de la campagne de 2011, à l'aide du spectromètre à fibre optique et d'une caméra hyperspectrale.

Cas	Température (°C)	Durée (jours)	D _{O₂} effective (m ² /s) (Corrélation du modèle de comportement)	
			Spectromètre à fibre optique	Caméra hyperspectrale
B'	1300	2	5,65E-11	6,40E-11
			-	-
L'	1300	2	4,33E-11	3,91E-11
			4,39E-11	2,27E-11
A'	1300	3	7,16E-11	5,70E-11
			-	-
K'	1300	3	1,59E-11	-
			3,10E-11	4,25E-11
D'	1400	2	9,77E-11	1,85E-10
			-	-
E'	1400	2	9,63E-11	1,47E-10
			8,46E-11	1,90E-10
C'	1400	3	2,92E-11	1,40E-10
			-	6,66E-11
F'	1400	3	-	-
			6,26E-11	4,19E-11
G'	1500	2	1,20E-10	8,25E-11
			-	-
H'	1500	2	2,19E-10	2,35E-10
			1,38E-10	1,08E-10
I'	1500	3	-	-
			1,16E-10	5,29E-11
J'	1500	3	4,54E-11	5,25E-11
			-	-

TABLEAU 3.8 – Valeurs de diffusivités effectives (Corrélation effectuée avec la solution numérique du modèle de comportement), déduites des mesures réalisées sur les échantillons de la campagne de 2011, à l'aide du spectromètre à fibre optique et d'une caméra hyperspectrale.

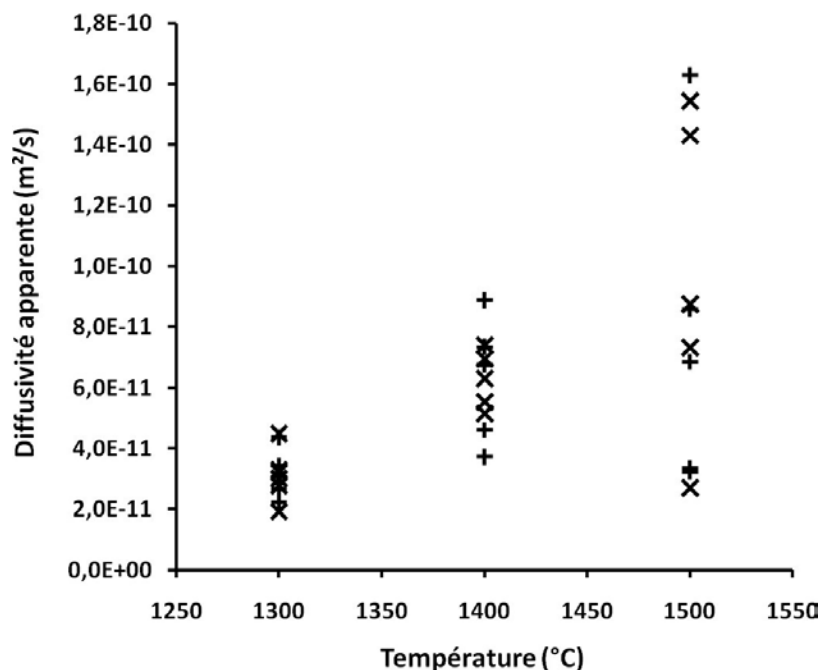


FIGURE 3.40 – Diffusivités apparentes obtenues par corrélation de la solution de diffusion pure en fonction de la température, + : corrélations effectuées sur les mesures par caméra hyperspectrale des échantillons, × : corrélations effectuées sur les mesures par spectromètre à fibre optique des échantillons.

peu supérieures à celles de diffusivité apparente. Ceci s'explique par le fait que la réaction est incluse dans le coefficient de diffusion apparent. Une partie de l'oxygène diffusant dans la fonte réagit, et n'est donc pas perçue comme ayant diffusé.

Les figures 3.43, 3.44 et 3.45 présentent les différentes corrélations pour trois exemples d'échantillons réalisés respectivement en trois jours à 1300 °C, deux jours à 1400 °C, et deux jours à 1500 °C. On se rend compte sur ces figures que les régressions par moindres carrés sont de plus en plus difficile à obtenir lorsque la température augmente. Dans notre procédure, la corrélation est privilégiée sur les premiers millimètres, car c'est la pente de la courbe à cet endroit qui est cruciale dans la détermination de la diffusivité.

Bilan.

Cette section consacrée aux expériences de fronts d'oxydation montre la difficulté de mettre en place des expériences *a priori* simples pour atteindre certains paramètres caractéristiques du milieu verrier. Le fait que ces mesures ne puissent se faire *in situ* à haute température, que la trempe ne puisse être utilisée (car les échantillons peuvent alors être endommagés), ou encore que les phénomènes ne puissent être facilement découplés les uns des autres, sont autant de facteurs limitant la mise en oeuvre de protocoles expérimentaux. La compréhension fine des mécanismes régissant les transports réactifs dans le verre fondu est donc difficile à appréhender.

Le protocole expérimental, qui a évolué au fur et à mesure des résultats obtenus, permet d'évaluer les diffusivités macroscopiques de l'oxygène dans le verre. Nous avons pu effectuer différents types de mesures sur les échantillons recueillis. Les mesures brutes concernent la profondeur de verre modifiée par l'action de l'oxygène de l'air. Ces premières mesures ont permis de cerner les limites des expérimentations en creuset de platine à haute température. Comme le platine oxyde le verre de manière comparable à l'air, il est nécessaire de se montrer

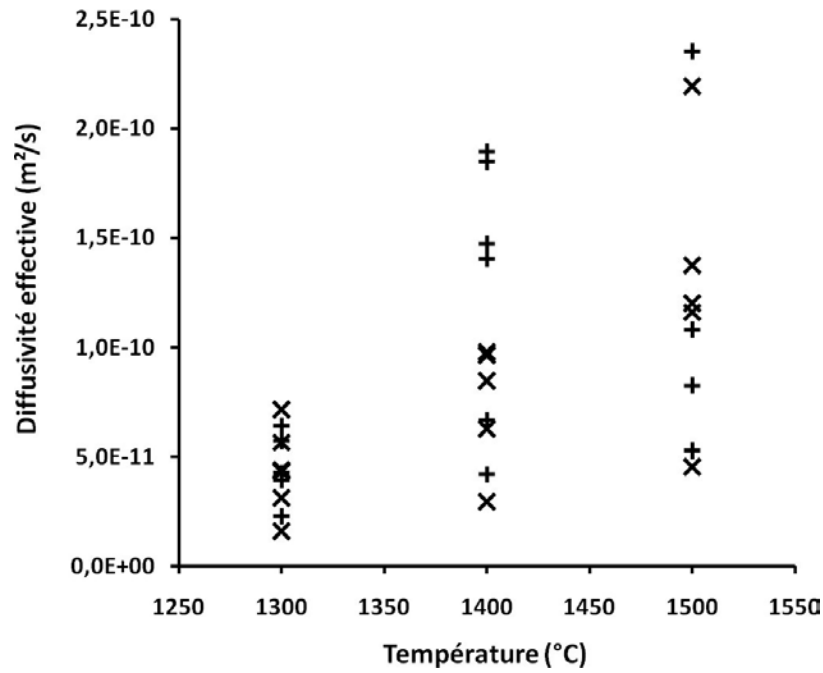


FIGURE 3.41 – Diffusivités effectives obtenues par corrélation de la solution numérique du modèle de comportement en fonction de la température, + : corrélations effectuées sur les mesures par caméra hyperspectrale des échantillons, × : corrélations effectuées sur les mesures par spectromètre à fibre optique des échantillons.

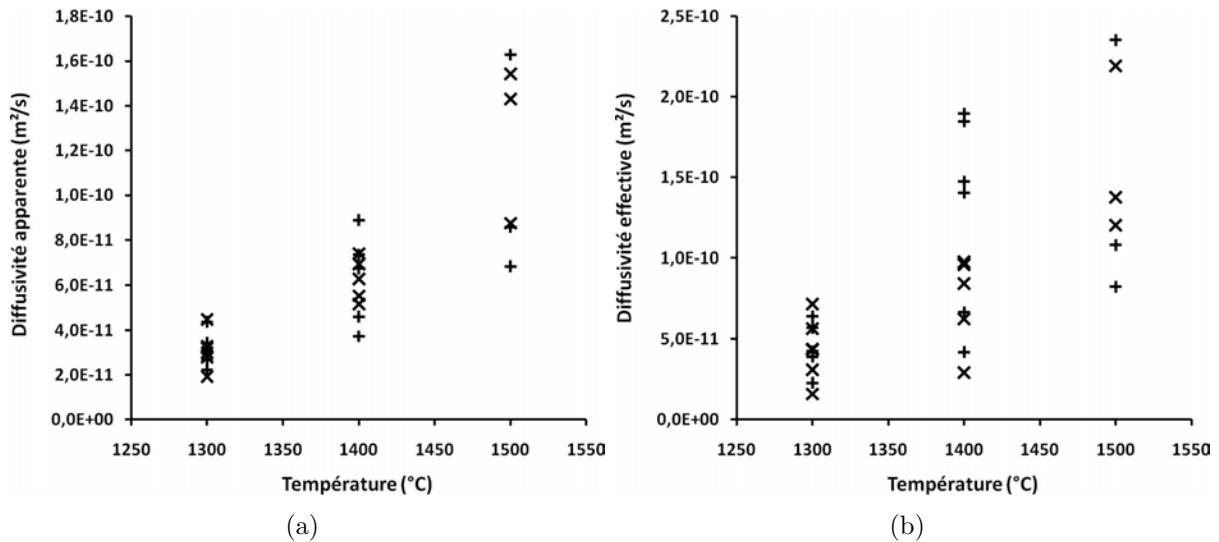


FIGURE 3.42 – Diffusivités apparentes (a) et diffusivités effectives (b) en fonction de la température, sans le jeu de valeurs pour 3 jours à 1500 °C.

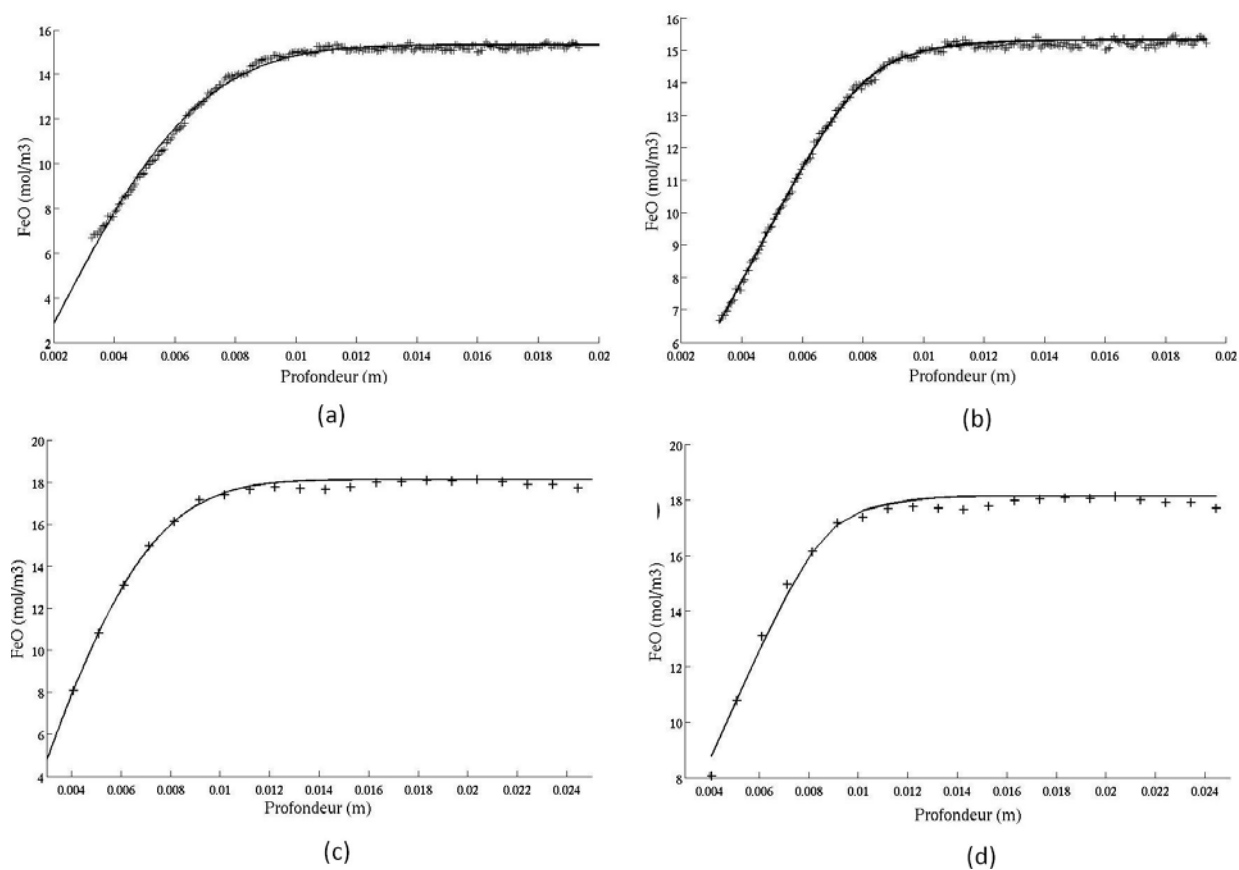


FIGURE 3.43 – Courbes de corrélations sur les points expérimentaux de l'échantillon K2', qui a séjourné 3 jours à 1300 °C. (a) : Corrélation de la solution de diffusion pure sur les points expérimentaux obtenus par caméra hyperspectrale, (b) : Corrélation du modèle de comportement sur les points expérimentaux obtenus par caméra hyperspectrale, (c) : Corrélation de la solution de diffusion pure sur les points expérimentaux obtenus par spectromètre à fibre optique, (d) : Corrélation du modèle de comportement sur les points expérimentaux obtenus par spectromètre à fibre optique.

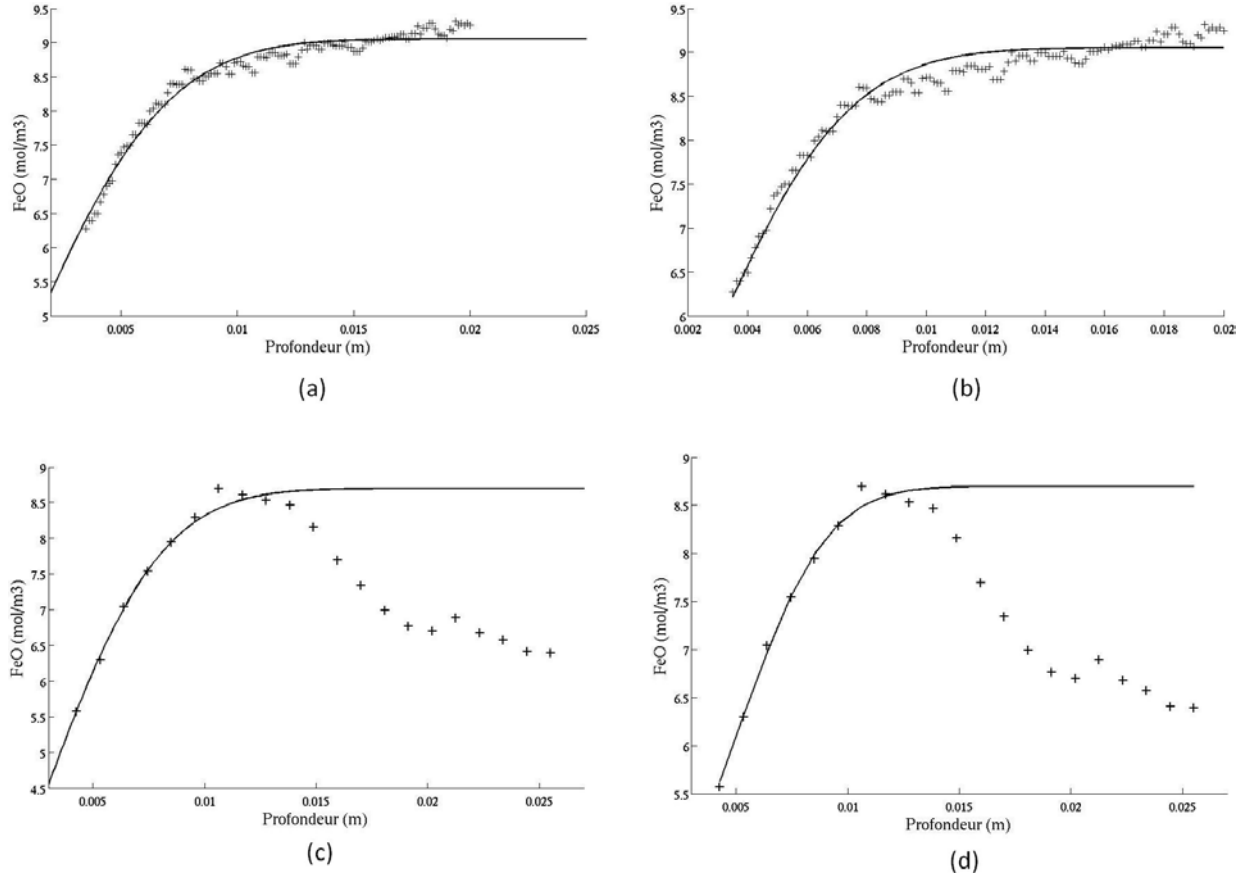


FIGURE 3.44 – Courbes de corrélations sur les points expérimentaux de l'échantillon E1', qui a séjourné 2 jours à 1400 °C. (a) : Corrélation de la solution de diffusion pure sur les points expérimentaux obtenus par caméra hyperspectrale, (b) : Corrélation du modèle de comportement sur les points expérimentaux obtenus par caméra hyperspectrale, (c) : Corrélation de la solution de diffusion pure sur les points expérimentaux obtenus par spectromètre à fibre optique, (d) : Corrélation du modèle de comportement sur les points expérimentaux obtenus par spectromètre à fibre optique.

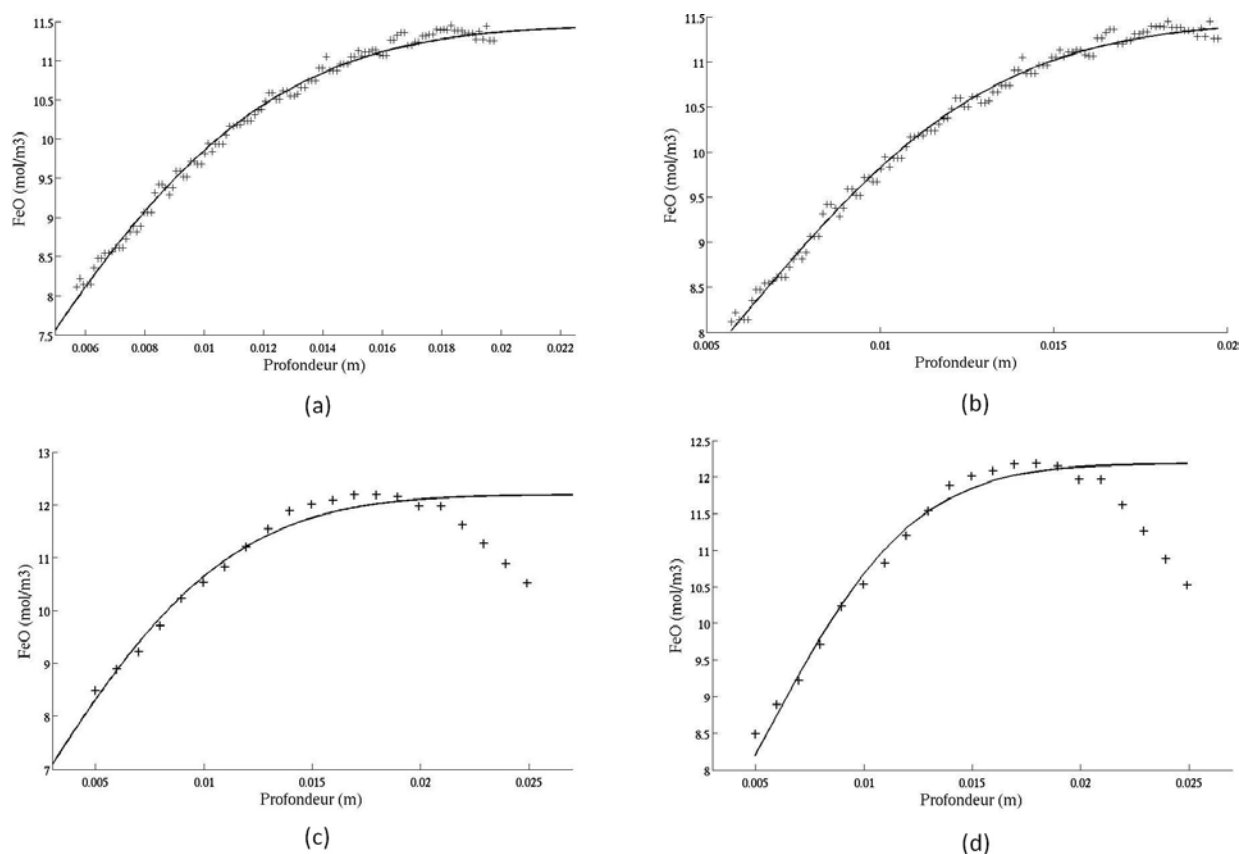


FIGURE 3.45 – Courbes de corrélations sur les points expérimentaux de l'échantillon H1', qui a séjourné 2 jours à 1500 °C. (a) : Corrélation de la solution de diffusion pure sur les points expérimentaux obtenus par caméra hyperspectrale, (b) : Corrélation du modèle de comportement sur les points expérimentaux obtenus par caméra hyperspectrale, (c) : Corrélation de la solution de diffusion pure sur les points expérimentaux obtenus par spectromètre à fibre optique, (d) : Corrélation du modèle de comportement sur les points expérimentaux obtenus par spectromètre à fibre optique.

vigilant quant aux durées d'expérience, pour que les résultats ne soient pas faussés à cause de l'oxydation de l'ensemble du verre contenu dans le creuset. L'hypothèse de milieu semi-infini est en effet nécessaire pour effectuer nos mesures *a posteriori*. Nous avons déduit de nos mesures que les durées optimales d'expérience dans des creusets de 800 cm³ en platine sont de trois jours pour une température de 1300 °C, deux jours pour 1400 °C, et un jour pour 1500 °C.

Par la suite nous avons approximé nos courbes expérimentales de concentration en FeO par deux solutions théoriques : celle de diffusion pure et celle du modèle de comportement décrit dans ce chapitre. La première permet de remonter à une diffusivité apparente tenant compte de la réaction du fer, et la deuxième à une diffusivité découplée de la réaction. Les différentes mesures permettent de décrire l'évolution des diffusivités apparentes et effectives en fonction de la température. Nos diffusivités apparentes correspondent aux valeurs usuelles de la littérature à un ordre de grandeur près. Cependant, comme nous avons pu le voir dans l'étude bibliographique de la section 1.2.3, les lois de diffusivités usuellement utilisées pour le transfert de l'oxygène du verre ont été déduites d'expériences de suivi de bulles, avec comme hypothèse que seule la diffusion de l'oxygène agissait sur la taille de bulle. L'action de la convection était donc incluse dans ces diffusivités, et l'action d'autres gaz dans l'évolution de la taille de bulle n'était pas prise en compte. Ceci explique que les diffusivités que nous avons mesurées sont plus faibles que celles de la littérature.

Nous avons cherché, dans la mise au point des expériences menées dans le cadre de cette Thèse et leur exploitation, à minimiser les diverses interactions non contrôlées, notamment en utilisant une configuration statique et des méthodes de mesures ciblées sur une espèce réagissant exclusivement avec l'oxygène. Au niveau du mode opératoire de nos expériences nous avons donc éliminé l'action de la convection et confiné l'action de la réaction. Lors de l'exploitation des mesures, nous avons utilisé différentes méthodes pour quantifier l'action de l'oxygène sur la fonte verrière, telles que la mesure de l'épaisseur de verre modifiée et la correspondance des courbes spatiales de FeO(%) à deux modèles. L'utilisation du modèle de comportement décrit dans la section 3.3.2 nous a permis de remonter aux diffusivités effectives de l'oxygène, légèrement supérieures aux diffusivités apparentes obtenues avec le modèle de diffusion pure. C'est l'inclusion de la réaction dans le coefficient de diffusion dans le cas du modèle de diffusion pure, qui implique un ralentissement de la diffusion relevée. L'utilisation du modèle de comportement permet alors d'éviter cet effet de la réaction sur la diffusivité mesurée. Du fait des diverses précautions prises tout au long du processus expérimental, nous considérons donc que les mesures effectuées par la méthode décrite dans ce chapitre sont plus appropriées et plus représentatives du phénomène de diffusion seul.

Chapitre 4

Etude à l'échelle de la bulle (Approche 2D Sphérique).

L'étude locale proche de l'interface présentée dans le chapitre précédent a permis de quantifier l'influence de la réaction sur le transfert de matière interfacial par l'intermédiaire du facteur d'accélération. De plus, un modèle a été établi afin de déterminer, en fonction de la composition et de la température de la fonte verrière, la valeur de ce facteur d'accélération dans le cas d'une bulle d'oxygène plongée dans une fonte où seule la réaction du fer aurait lieu. Le couplage de la réaction et de la diffusion ayant été étudié proche de l'interface, nous pouvons désormais revenir à l'échelle de la bulle en adoptant cette fois-ci une approche 2D sphérique restituant la géométrie réelle de l'interface. Cette approche nous permet de prendre en compte désormais le phénomène de convection. Dans un premier temps nous allons étudier l'influence combinée de la convection et de la cinétique chimique sur le transfert de matière interfacial en utilisant à nouveau une réaction réversible simple, et en considérant une bulle de composition et de taille fixées. Ceci permettra de discuter la compétition des phénomènes de convection et de réaction conduisant à la détermination de l'épaisseur de couche limite massique. Nous nous pencherons ensuite sur le cas d'une bulle de composition et de taille variable, pour lequel des développements dans le code JADIM ont été réalisés, et dont la validation sera présentée. Enfin, nous concluons par une simulation numérique d'une bulle se rapprochant d'expériences réalisées à Saint-Gobain Recherche.

4.1 Positionnement de l'étude.

L'étude de l'interaction entre les phénomènes de diffusion de matière et une réaction chimique a donné lieu à de nombreuses publications : citons par exemple celle d'Olander [56] pour le cas d'une réaction réversible, celle de Secor *et al.* [77] proposant un modèle général développé à partir de la théorie de pénétration d'Higbie avec une réaction chimique réversible. Le recueil de référence de Danckwerts [18] rassemble un certain nombre de solutions analytiques pour différents types de réaction ayant lieu en phase liquide suite à l'absorption d'un gaz. Nous avons utilisé dans le chapitre précédent une réaction réversible simple pour valider la prise en compte des réactions chimiques par le code JADIM à l'aide de solutions analytiques. Pour les réactions se déroulant dans la fonte verrière on ne peut pas obtenir de solutions analytiques simples, car les termes source/puits sont non-linéaires.

Sans être exhaustif sur le couplage de la diffusion et de la réaction, d'autres travaux sur le couplage de la diffusion et de la réaction peuvent être cités. Ainsi Ramachandran [67] a étudié l'absorption simultanée de deux gaz en présence d'une réaction réversible instantanée.

Astarita a également approfondi l'analyse sur l'absorption et la désorption de gaz avec une réaction chimique instantanée. Pour cela, il a travaillé sur l'hypothèse que l'équilibre chimique était atteint dans toute la phase liquide, et a trouvé des solutions analytiques pour les théories du film et de la pénétration dans le cas d'un seul gaz [2], puis a étendu cette approche au cas où deux gaz étaient simultanément absorbés avec réaction instantanée [3]. Ruckenstein *et al.* [72] se sont quant à eux intéressés au transfert de masse en régime instationnaire entre une bulle et la phase continue avec une réaction chimique irréversible du premier ordre. Subramanian *et al.* [80] ont examiné le transfert de masse avec réaction chimique en présence d'une interface. Ces études étaient également basées sur des réactions chimiques du premier ordre avec des coefficients stœchiométriques tous égaux à un, ce qui n'est malheureusement pas notre cas.

Le couplage de la convection et de la diffusion a également été l'objet de nombreux travaux. Ainsi Pilon et Viskanta [65] ont étudié en régime stationnaire et instationnaire l'évolution de bulles ascendantes remplies soit de CO_2 diffusant de la bulle vers la phase liquide, soit de CO_2 et de O_2 , mais en négligeant l'impact des bulles sur l'écoulement de la phase liquide. Or dans notre étude, nous souhaitons avoir un couplage complet du bilan de quantité de mouvement et du transfert de matière entre les bulles et la phase continue. Considérant pour sa part une phase liquide en écoulement rampant dans laquelle une bulle avec deux composants A (soluble dans la phase liquide) et B (insoluble dans la phase liquide) évolue librement, Juncu [38] a utilisé la simulation numérique pour évaluer l'influence de la fraction molaire initiale en espèce A de la bulle et de sa solubilité sur le transfert de masse. Il en a déduit que pour de fortes valeurs de solubilité, la vitesse radiale induite par le mouvement de l'interface influençait de manière prépondérante le transfert interfacial, tandis que pour de faibles valeurs de solubilité (comme dans notre cas), la vitesse ascensionnelle de la bulle contrôlait le transfert interfacial. Cette configuration se rapproche de notre cas d'étude, mais aucune réaction chimique n'est prise en compte dans ce travail. De son côté, Aris [1] a développé un modèle simple pour une bulle ascensionnelle, où l'impact de l'évolution de la pression hydrostatique et de la tension de surface sur le transfert de masse était pris en compte. Lochiel et Calderbank [48] ont résolu les équations de bilan dans le but de déterminer le transfert interfacial autour de toute particule ayant un axe de symétrie. Des corrélations ont ainsi été obtenues entre les nombres de Sherwood et les nombres de Péclet (lorsque ce dernier est suffisamment grand) pour des sphères et des ellipsoïdes à interface mobile ou immobile. Une des expressions du nombre de Sherwood en fonction du nombre de Péclet correspond notamment au cas d'un écoulement rampant avec un nombre de Péclet tendant très grand (2.21), et pourrait être applicable à notre système physique en l'absence de réaction.

Enfin, Madhavi *et al.* [49] se sont penchés sur le cas d'une bulle ascensionnelle dont le contenu transfère dans la phase liquide et est alors soumis à une réaction irréversible, prise en compte par l'intermédiaire d'un facteur d'accélération. Les résultats numériques, confrontés aux observations expérimentales, ont donné de bonnes prédictions d'évolution de rayon, de vitesse d'ascension et d'évolution de la contamination de l'interface de la bulle. Le fait de quantifier la présence d'une réaction par l'introduction d'un facteur d'accélération est similaire à notre démarche. Ce facteur d'accélération doit néanmoins être adapté aux réactions considérées.

4.2 Cas d'une bulle idéale avec composition et taille fixes.

Nous revenons au cas de référence que nous avons utilisé dans la section 3.2.1, à savoir le cas de diffusion + réaction $A \rightleftharpoons B$. Le phénomène de convection est alors ajouté, et nous nous intéressons particulièrement au transfert interfacial de l'espèce A , caractérisé par le nombre de Sherwood, lorsque la composition et la taille de la bulle n'évoluent pas. Cette section est dédiée à la quantification de l'influence de la réaction chimique sur l'évolution du nombre de Sherwood, dans un cas où les trois phénomènes de diffusion, réaction et convection sont couplés.

4.2.1 Etude des couches limites massiques.

Dans la section 3.2.1, on a montré que l'épaisseur de la couche limite massique (région dans laquelle la réaction chimique est hors équilibre) variait en fonction de la rapidité de la cinétique chimique utilisée (cf. figure 3.4). Cette épaisseur, notée δ_R , délimite la zone où la réaction a lieu. Or dans le cas diffusion + réaction de type $A \rightleftharpoons B$:

$$\frac{\delta_R}{L_c} \sim \left(\frac{k^+ L^2}{D_A} + \frac{k^- L^2}{D_B} \right)^{-1/2} = \frac{1}{\omega} \quad (4.1)$$

Pour le détail voir l'Annexe A. La couche limite massique "réactive" sera donc d'autant plus fine que la cinétique sera rapide.

D'autre part, pour un cas de diffusion + convection, nous savons que l'épaisseur de la couche limite massique, notée δ_C , est contrôlée par la convection. Cette échelle caractéristique évolue de la manière suivante, dans le cas d'une bulle propre plongée dans un écoulement rampant [12] :

$$\frac{\delta_C}{L_c} \sim \frac{1}{Sh_j} \sim \frac{1}{\sqrt{Pe_j}} \quad (4.2)$$

La couche limite massique sera donc d'autant plus fine que le nombre de Péclet (équation (4.4)) sera grand.

Nous rappelons que le nombre de Sherwood (équation (4.3)) est un nombre adimensionnel caractérisant le transfert interfacial. Il compare les flux interfaciaux lorsqu'il y a de la convection à ceux obtenus en diffusion pure. Le nombre de Péclet compare l'influence de la convection à celle de la diffusion massique.

$$Sh_j = \frac{\text{Flux interfacial en espèce } j \text{ avec convection + diffusion}}{\text{Flux interfacial en espèce } j \text{ avec diffusion pure}} = \frac{\iint -D_j \frac{\partial C_j}{\partial n} \Big|_S \cdot dS}{-D_j \frac{\Delta C_j}{L_c} \iint dS} \quad (4.3)$$

$$Pe_j = \text{Re} \text{ Sc}_j = \frac{2 L_c U_f}{D_j} \quad (4.4)$$

Dans le cas de la bulle, l'échelle de longueur est le rayon : $L_c = r$. Lorsque la convection, la diffusion et la réaction sont couplées, l'épaisseur de la couche limite obtenue sera donc le résultat de ces interactions. La couche limite massique réactive est caractérisée par une certaine épaisseur, δ_R , pour une cinétique donnée, mais le transfert de masse est contrôlé par l'épaisseur de couche limite massique δ_C , conditionnée par l'écoulement autour de la bulle. Selon les cas, on peut avoir $\delta_R \ll \delta_C$ ou $\delta_R \gg \delta_C$. On s'attend alors à une évolution particulière du nombre de Sherwood selon la cinétique de la réaction.

4.2.2 Evolution du Sh_j en fonction du Pe_j et de la cinétique chimique.

Configuration de l'étude.

Pour les simulations de ce chapitre, nous avons considéré une bulle unique immobile, plongée dans un liquide. Ce liquide possède un champ de vitesse homogène et unidirectionnel \vec{U}_f loin de la bulle. Le cas d'une bulle remontant dans un liquide au repos est équivalent au cas d'une bulle immobile dans un liquide avec un écoulement uniforme en amont. La bulle est monoconstituante en espèce A , et le fluide est initialement monoconstituant en espèce B . Une réaction $A \rightleftharpoons B$ a lieu dans la phase liquide, l'espèce A peut transférer de la bulle vers le liquide, mais l'espèce B ne peut entrer dans la bulle. Pour mener à bien nos simulations, nous avons utilisé un maillage 2D axisymétrique curviligne, représenté sur la figure 4.1. L'utilisation de ce maillage est possible du fait de l'axisymétrie de la géométrie et de l'écoulement autour de la bulle. Le maillage est très raffiné au niveau de l'interface de la bulle, pour pouvoir discrétiser la couche limite massique et donc calculer précisément les gradients au niveau de l'interface de la bulle. Lors des calculs, nous avons tout d'abord fait converger l'écoulement avec $Re = 10^{-2}$ avant d'activer le transfert de matière (diffusion + réaction $A \rightleftharpoons B$ avec $K_{eq} = 10$). Ces valeurs de $Re = 10^{-2}$ et $K_{eq} = 10$ ont été choisies pour correspondre respectivement à un écoulement rampant autour d'une bulle de 1 mm de diamètre et à l'équilibre chimique de la réaction du fer à 1400 °C. Nous avons poursuivi les calculs jusqu'à obtenir le régime établi caractérisé par une stabilisation du nombre de Sherwood calculé par le code JADIM. Ce sont donc ces valeurs du nombre de Sherwood en régime stationnaire que nous allons discuter par la suite.

Discussion des résultats.

En présence d'un écoulement rampant autour d'une bulle propre avec un couplage des phénomènes de diffusion et de convection, Clift *et al.* [12] ont proposé la corrélation (4.5) pour l'évolution du nombre de Sherwood en fonction du nombre de Péclet (valable quel que soit Pe_j) :

$$Sh_j = 1 + (1 + 0,564 Pe_j^{2/3})^{3/4} \quad (4.5)$$

Pour la modélisation du couplage du transfert de matière entre les phases continue et dispersée (cf. chapitre 5), nous souhaitons évaluer l'influence de la réaction chimique sur le transfert interfacial pour la prendre en compte à l'aide d'un facteur d'accélération. Ce facteur d'accélération est-il constant, quelle que soit la cinétique de réaction chimique ? Pour cela nous avons effectué des simulations pour différentes cinétiques chimiques, caractérisées par le nombre de Damköhler ω . Rappelons que ce nombre s'écrit de la manière suivante :

$$\omega = \sqrt{\frac{k^+ L^2}{D_A} + \frac{k^- L^2}{D_B}} \quad (4.6)$$

La figure 4.2 présente l'évolution du nombre de Sherwood en fonction du nombre de Péclet, pour les différentes cinétiques chimiques testées. Nous discuterons tout d'abord d'un nombre de Sherwood global, correspondant à la densité de flux surfacique locale intégrée sur toute la surface de la bulle. La courbe en trait plein correspond au cas de référence diffusion + convection (équation (4.5)). Nous remarquons que le nombre de Sherwood augmente lorsque ω augmente, c'est-à-dire lorsque la cinétique chimique de réaction augmente. Cette augmentation du nombre de Sherwood correspond à une augmentation du transfert interfacial en espèce A . En effet, en présence d'une réaction chimique $A \rightleftharpoons B$, les moles de

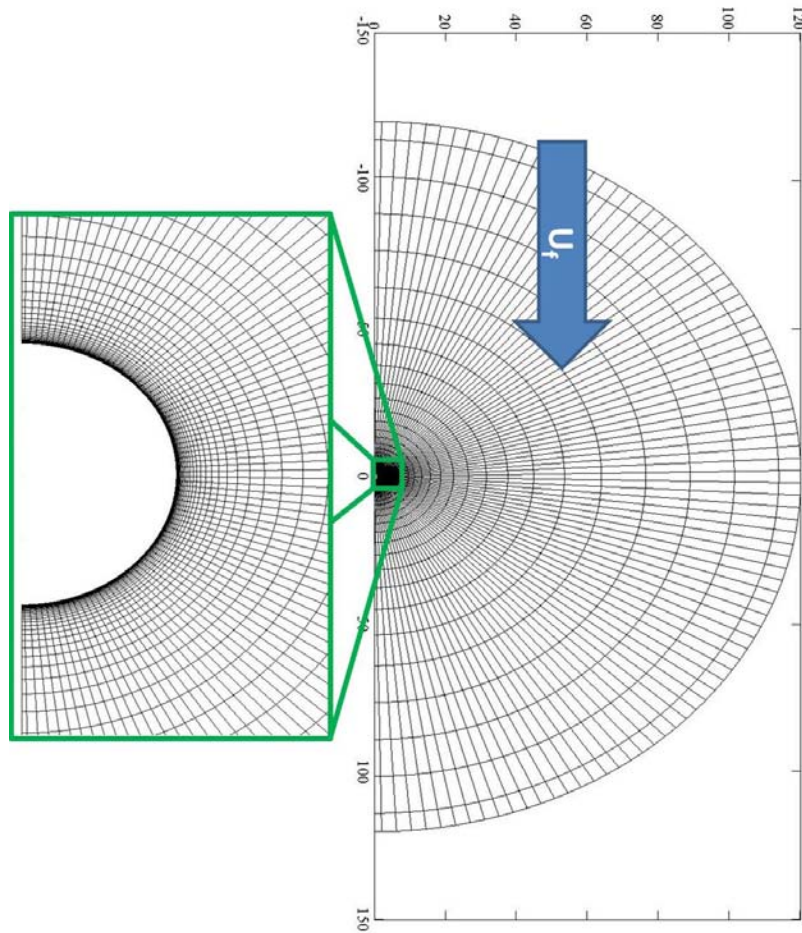


FIGURE 4.1 – Maillage 2D axisymétrique utilisé pour l'étude de l'influence de la cinétique chimique sur l'évolution du nombre de Sherwood en fonction du nombre de Péclet. Soit Δr la taille de la plus petite maille, pour $Pe_A < 10000$: $\Delta r/r \sim 2 \cdot 10^{-3}$, et pour $Pe_A = 30000$: $\Delta r/r \sim 10^{-4}$.

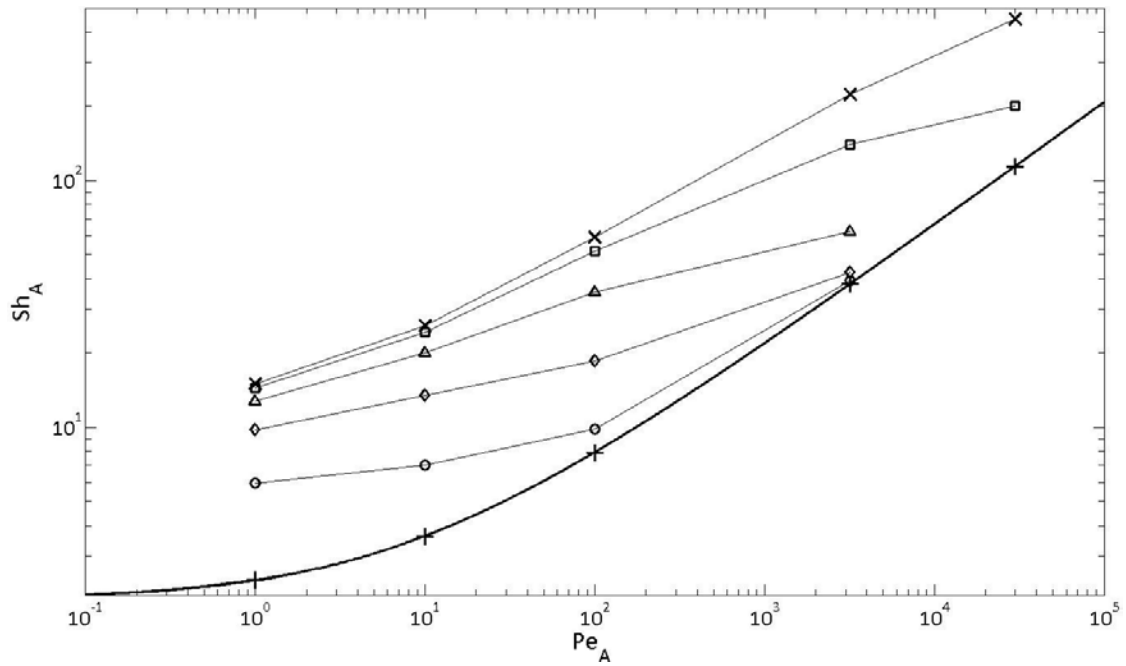


FIGURE 4.2 – Evolution du nombre de Sherwood en fonction du nombre de Péclet pour l'espèce A : - : relation (4.5) en convection + diffusion, puis résultats obtenus avec JADIM pour : -+- : $\omega = 0$, -o- : $\omega = 3$, -◇- : $\omega = 10$, -△- : $\omega = 30$, -□- : $\omega = 100$, -×- : $\omega = 300$.

A présentes près de l'interface sont consommées. Ceci provoque donc un déficit en espèce A plus important que celui provoqué par la simple diffusion et convection d'espèce, ce qui va induire un flux en espèce A plus important, et donc un Sh_A plus grand. L'accélération du transfert due à la réaction atteint une valeur limite pour les cinétiques chimiques les plus rapides : on observe des points très proches à $Pe_A = 1$ pour $\omega = 100$ et $\omega = 300$. Cela signifie qu'à cette valeur de Pe_A , pour $\omega = 300$, le palier supérieur correspondant à une cinétique infiniment rapide a été atteint. Nous avons pu observer ce palier sur la courbe $E_A = f(\omega)$ de la figure 3.5. Pour les faibles valeurs de Pe_A , nous pouvons donc considérer la cinétique chimique comme infinie avec $\omega = 300$.

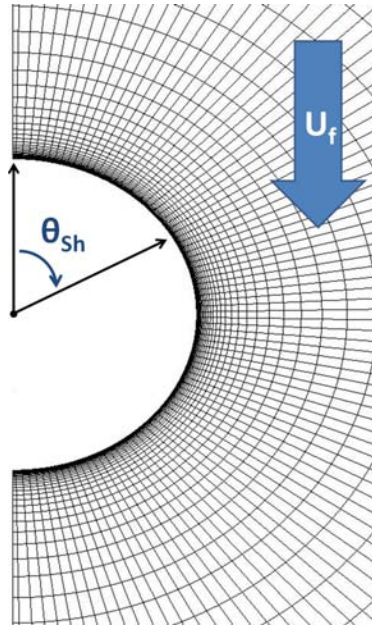
D'autre part, lorsque le nombre de Péclet augmente, les points de cinétiques chimiques intermédiaires se rapprochent de la courbe de diffusion + convection. Le facteur d'accélération dû à la réaction chimique n'est donc pas constant pour tous les nombres de Péclet considérés, pour une cinétique chimique donnée. Le tableau 4.1, regroupant les valeurs du facteur d'accélération en fonction des Pe_A et des ω testés, permet de s'en rendre compte clairement. Par exemple, pour $Pe_A = 3200$ et $\omega = 3$, il n'y a quasiment aucun effet accélérateur sur le transfert interfacial. Nous pouvons expliquer cela par la compétition que nous avons exposée dans la section 4.2.1, entre l'épaisseur de la couche limite massique induite par la convection (δ_C) et celle où la réaction chimique s'exprime (δ_R). Cette compétition est bien visible dans le tableau 4.2 rassemblant le rapport δ_R/δ_C pour les différentes valeurs de Pe_A et de ω . En comparant les valeurs de facteur d'accélération au rapport δ_R/δ_C , on s'aperçoit que le facteur d'accélération reste constant lorsque $\delta_R/\delta_C \ll 1$, mais que sa valeur diminue lorsque $\delta_R/\delta_C \sim 1$, puis tend vers 1 lorsque $\delta_R/\delta_C \gg 1$. En effet, plus le nombre de Péclet augmente, plus le nombre de Sherwood augmente, et donc plus δ_C diminue. Lorsque δ_C atteint l'ordre de grandeur de δ_R , voire devient plus petite, la réaction est alors fortement couplée à la convection, ce qui va donc réduire son impact sur le transfert interfacial, et donc sur le nombre de Sherwood. La première cinétique sur laquelle nous voyons cet effet

E_A	Nombre de Péclet : Pe_A				
	1	10	100	3200	30000
$\omega = 0$	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
$\omega = 3$	2,47	1,94	1,25	1,04	-
$\omega = 10$	4,06	3,72	2,35	1,11	-
$\omega = 30$	5,32	5,52	4,46	1,64	-
$\omega = 100$	6,03	6,70	6,55	3,68	1,76
$\omega = 300$	6,26	7,12	7,45	5,86	3,9515

TABLEAU 4.1 – Facteurs d'accélération pour chaque cinétique chimique testée, pour différentes valeurs du nombre de Péclet.

$\frac{\delta_R}{\delta_C}$	Nombre de Péclet : Pe_A				
	1	10	100	3200	30000
$\omega = 3$	0,3333	1,0541	3,3333	18,856	57,735
$\omega = 10$	0,1000	0,3162	1,0000	5,6569	17,3205
$\omega = 30$	0,0333	0,1054	0,3333	1,8856	5,7735
$\omega = 100$	0,0100	0,0316	0,1000	0,5657	1,7321
$\omega = 300$	0,0033	0,0105	0,0333	0,1886	0,5774

TABLEAU 4.2 – Rapport des épaisseurs de couche limite δ_R/δ_C pour chaque cinétique chimique testée, pour différentes valeurs du nombre de Péclet.

FIGURE 4.3 – Définition de l'angle θ_{sh} .

est correspond à $\omega = 3$, pour laquelle δ_C contrôle l'évolution du Sherwood pour $Pe_A > 100$. Dans le cas d'une cinétique très rapide ($\omega = 300$), le facteur d'accélération est quasiment constant lorsque Pe_A augmente.

Ces résultats montrent donc que pour une cinétique intermédiaire, nous ne pouvons pas considérer le facteur d'accélération comme constant. Cependant, les réactions du fer et du sulfate dans le verre fondu ont des cinétiques chimiques très rapides, à tel point qu'elles sont généralement considérées comme infiniment rapides [70]. Dans le cas du verre, nous pourrions donc considérer un facteur d'accélération constant, obtenu grâce au modèle de comportement développé dans la section 3.3.2.

Pour simplifier l'expression du terme de transfert interfacial proposé dans la modélisation du couplage de transfert de matière en approche Eulérienne-Lagrangienne (cf. chapitre 5), il est important de vérifier si la théorie du film est applicable à notre cas. Cette théorie permet une simplification de l'expression du flux de transfert en présence de réactions, dans le cas d'un transfert en phase continue avec un nombre de Péclet élevé. On considère alors que la concentration ne varie que dans une fine couche proche de la surface de la particule ou bulle étudiée. Dans cette couche, le gradient de concentration normal à l'interface est beaucoup plus grand que le gradient parallèle à la surface. La théorie du film consiste donc à négliger la diffusion parallèle à l'interface, et à ne retenir que le terme de variation normal à l'interface dans l'équation de transport d'espèce (cf. [12]). Cela revient à dire que le transport d'espèces ne se déroule que dans une fine couche autour de la bulle, dans laquelle la convection n'intervient pas. Cela permet d'exprimer le flux de transfert comme le produit de deux contributions : la convection qui fixe l'épaisseur de la couche de diffusion et le transfert réactif se déroulant dans la couche fine. Les observations que nous venons de faire sur le facteur d'accélération qui reste constant quel que soit le Pe_A lorsque la cinétique chimique est suffisamment rapide, nous permet de valider ce modèle théorique.

Transfert local.

Il est également intéressant de commenter les variations de la densité de flux de transfert autour de la bulle. Pour cela nous avons défini en premier lieu un angle θ_{Sh} (cf. figure 4.3), permettant de situer la position considérée sur la bulle par rapport à l'écoulement. Ainsi un faible angle θ_{Sh} correspond à l'amont de la bulle face à l'écoulement, tandis qu'un angle proche des 180° correspond à l'aval de la bulle. L'évolution du nombre de Sherwood local (cf. équation (4.7) avec $L_c = r$) adimensionné par la valeur du nombre de Sherwood global est tracé en fonction de cet angle θ_{Sh} , dans deux cas différents. Dans le premier cas (cf. figure 4.4), nous avons fixé le nombre de Péclet à une valeur de 100 puis nous avons fait varier la valeur du nombre de Damkhöler.

$$Sh_{j \text{ local}} = -\frac{\partial C_j}{\partial n} \frac{L_c}{\Delta C_j} \quad (4.7)$$

On remarque que plus la cinétique de la réaction chimique devient rapide, plus le nombre de Sherwood augmente en amont de la bulle et diminue en aval de celle-ci. A Pe_A fixé, un accroissement de ω correspond à une augmentation du facteur d'accélération et à une diminution du rapport δ_R/δ_C . Cela signifie donc que plus l'influence de la réaction est importante, plus le transfert va être favorisé en amont de la bulle, là où l'interface est en contact avec des espèces n'ayant pas encore réagi. Cette zone en amont de l'interface est à l'équilibre thermochimique jusqu'à l'arrivée de la bulle. A contrario ceci va induire un transfert plus faible en aval de la bulle, là où il y a une présence accrue d'espèces ayant réagi, dans le sillage.

Dans le deuxième cas (cf. figure 4.5), nous avons fixé la cinétique de la réaction ($\omega = 100$) et fait varier le nombre de Péclet. On observe également une augmentation du transfert en amont et une diminution en aval de la bulle lorsque le nombre de Péclet augmente, bien que le facteur d'accélération reste du même ordre (voir le tableau 4.1). Cette variation du transfert est ici due à l'amincissement de la couche limite massique qui a lieu lorsque Pe_A augmente, induisant un gradient plus fort en amont de la bulle. Une accumulation plus importante d'espèces en aval de la bulle a alors également lieu, impliquant un gradient moins fort et donc un transfert moins important.

Des profils radiaux de concentration pour différentes valeurs de l'angle θ_{Sh} ont été tracés sur la figure 4.6. On y voit bien l'influence croissante du sillage d'espèce A sur le profil de concentration, sur le gradient de concentration et donc sur le transfert interfacial, lorsque θ_{Sh} augmente, ce qui est conforme à l'interprétation de la figure 4.5.

Les profils radiaux de concentration pour les angles $\theta = 10^\circ$ et $\theta = 90^\circ$ ont également été tracés d'une part en fixant le nombre de Damkhöler et en faisant varier le nombre de Péclet, et d'autre part en faisant l'inverse. Les profils pour $\theta = 10^\circ$ (cf. figures 4.7 et 4.8) comme ceux pour $\theta = 90^\circ$ (cf. figures 4.9 et 4.10), montrent que les gradients de concentration sont creusés aussi bien par l'augmentation de la cinétique de réaction que par celle du nombre de Péclet. Cependant, comme nous l'avons vu avec les évolutions du Sherwood local en fonction du θ_{Sh} , l'explication est différente : une augmentation de ω implique une diminution de δ_R seul, ce qui va donc agir sur les profils de concentration. En revanche, une croissance de Pe_A correspond à une diminution de δ_C qui va avoir comme répercussion d'agir sur le rapport δ_R/δ_C et donc sur la concurrence entre cinétique de réaction et convection. Les raisons de l'impact des variations de ω et Pe_A sont différentes mais les effets en restent comparables, au détail près que pour un même effet la variation de Pe_A devra être plus importante puisque δ_C varie selon $Pe_A^{-1/2}$ tandis que δ_R varie selon ω^{-1} .

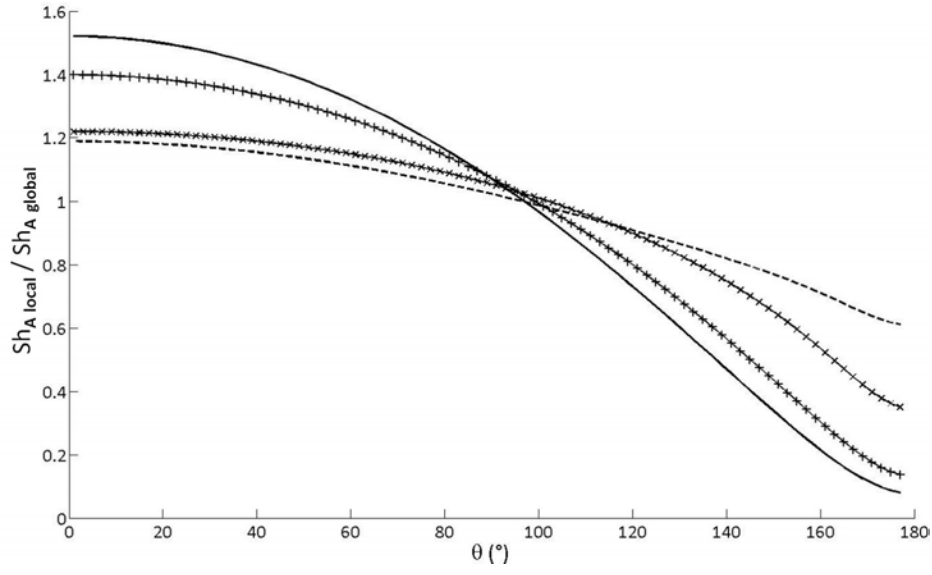


FIGURE 4.4 – Evolution du nombre de Sherwood ($Sh_{j \text{ local}}/Sh_{j \text{ global}}$) en fonction de l'angle θ_{Sh} à $Pe_A = 100$ et pour : $---$ $\omega = 10$, $- \times -$ $\omega = 30$, $- + -$ $\omega = 100$, et $-$ $\omega = 300$.

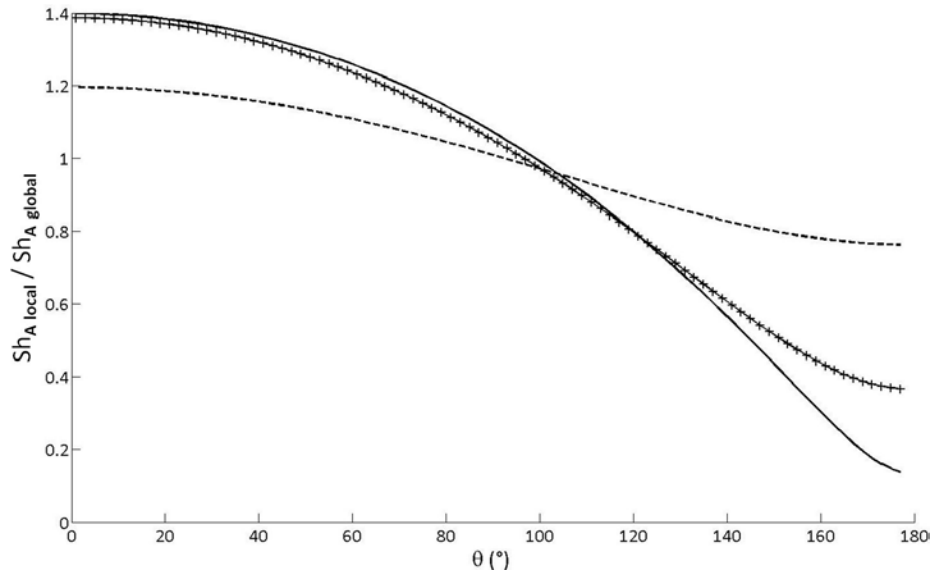


FIGURE 4.5 – Evolution du nombre de Sherwood ($Sh_{j \text{ local}}/Sh_{j \text{ global}}$) en fonction de l'angle θ_{Sh} à $\omega = 100$ et pour : $---$ $Pe_A = 1$, $- + -$ $Pe_A = 10$, et $-$ $Pe_A = 100$.

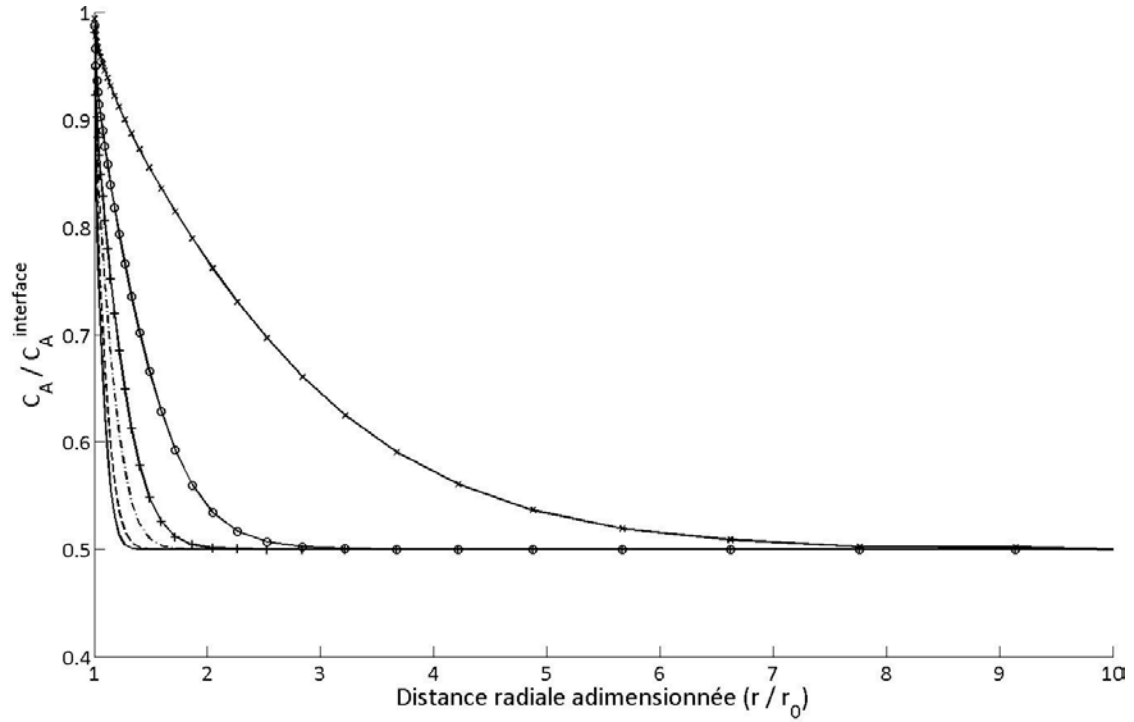


FIGURE 4.6 – Profils radiaux de concentration en espèce A pour différents angles θ_{Sh} , dans le cas $Pe_A = 100$ et $\omega = 100$, pour : $- \theta_{Sh} = 10^\circ$, $--- \theta_{Sh} = 70^\circ$, $- \cdot - \theta_{Sh} = 110^\circ$, $- + - \theta_{Sh} = 130^\circ$, $- \circ - \theta_{Sh} = 150^\circ$, et $- \times - \theta_{Sh} = 170^\circ$.

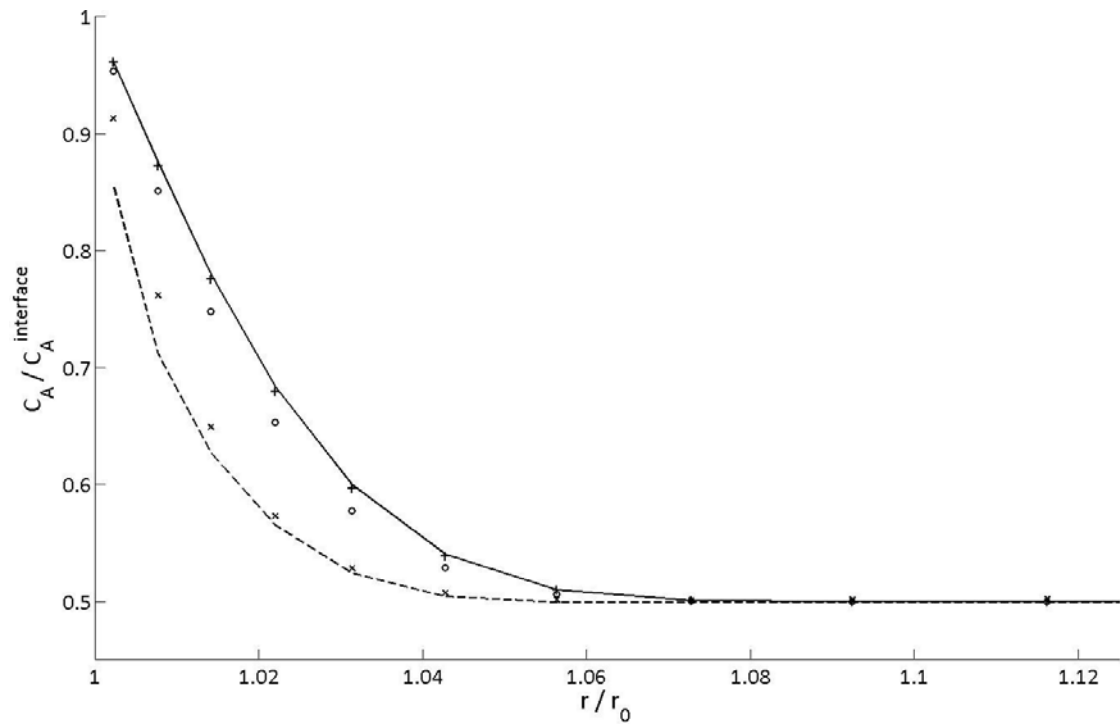


FIGURE 4.7 – Profils radiaux de concentration en espèce A à $\theta_{Sh} = 10^\circ$ et $Pe_A = 3200$, pour : $- \omega = 3$, $- + - \omega = 10$, $- \circ - \omega = 30$, $- \times - \omega = 100$, et $--- \omega = 300$.

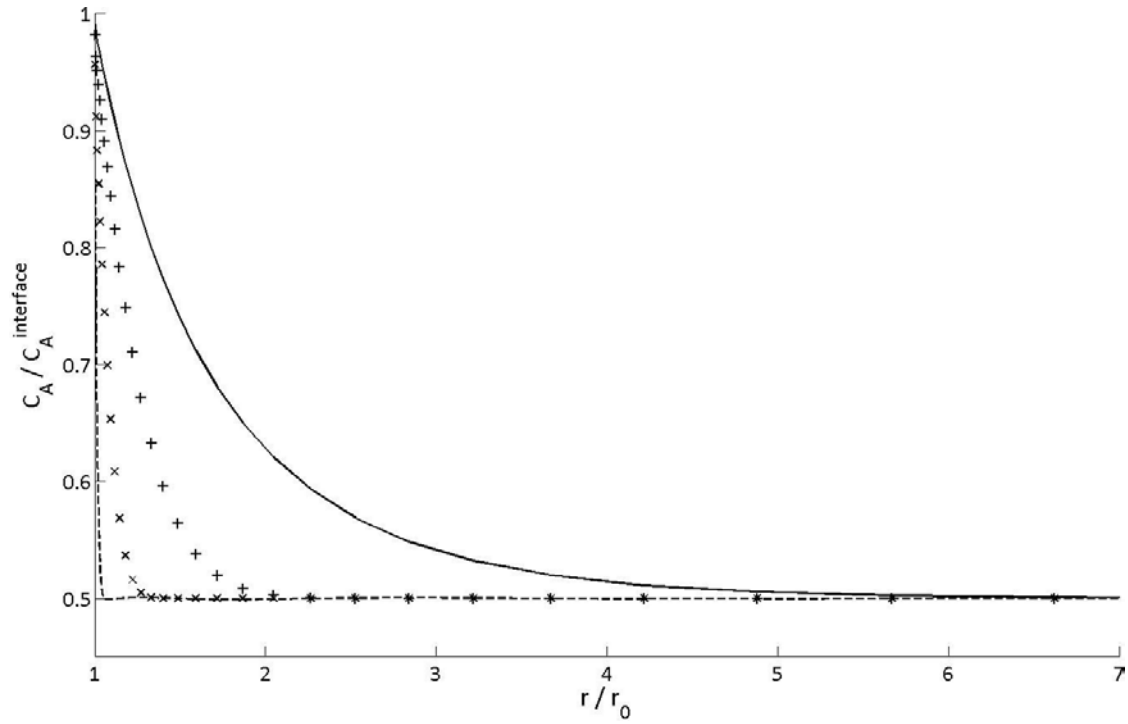


FIGURE 4.8 – Profils radiaux de concentration en espèce A à $\theta_{sh} = 10^\circ$ et $\omega = 300$, pour : – $Pe_A = 1$, – + – $Pe_A = 10$, – x – $Pe_A = 100$, et – – – $Pe_A = 3200$.

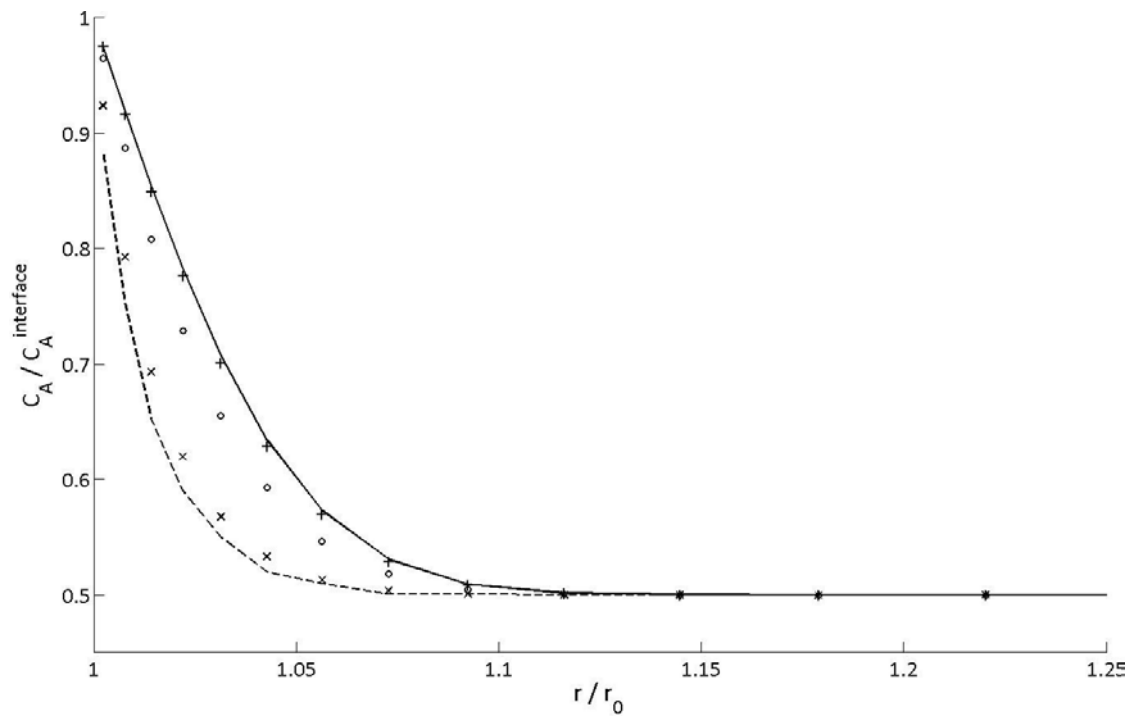


FIGURE 4.9 – Profils radiaux de concentration en espèce A à $\theta_{sh} = 90^\circ$ et $Pe_A = 3200$, pour : – $\omega = 3$, – + – $\omega = 10$, – o – $\omega = 30$, – x – $\omega = 100$, et – – – $\omega = 300$.

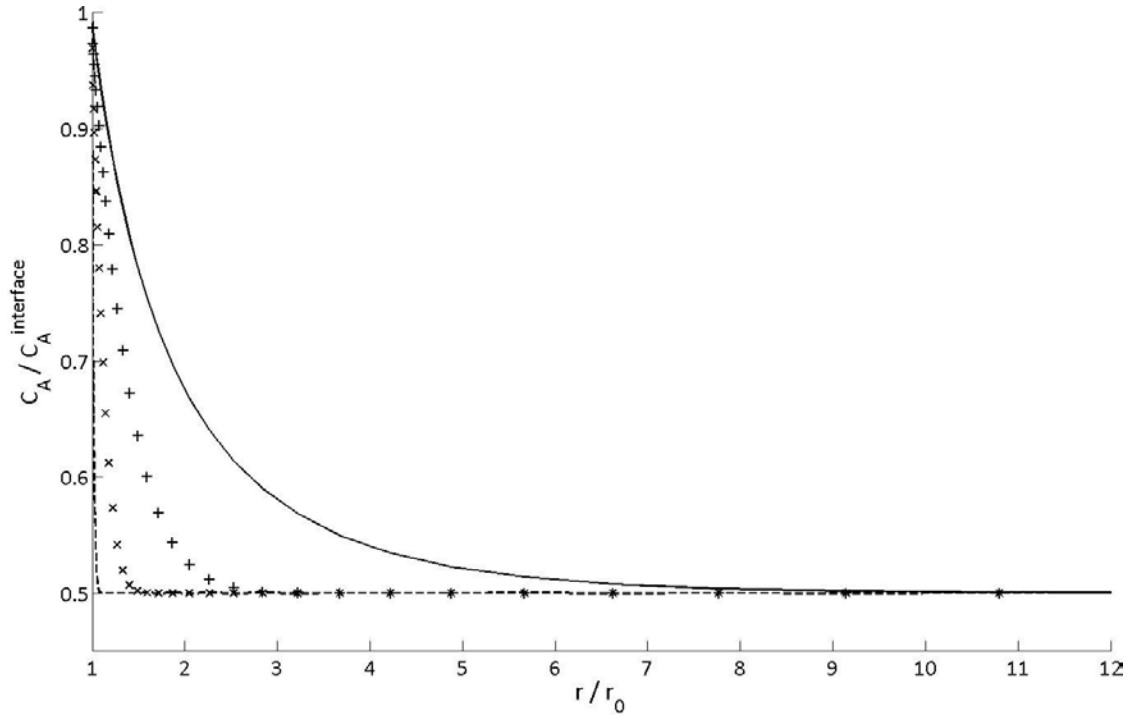


FIGURE 4.10 – Profils radiaux de concentration en espèce A à $\theta_{Sh} = 90^\circ$ et $\omega = 300$, pour :
 – $Pe_A = 1$, – + – $Pe_A = 10$, – x – $Pe_A = 100$, et – – – $Pe_A = 3200$.

4.3 Cas d'une bulle avec composition et taille variables

4.3.1 Hypothèse d'évolution quasi-statique du rayon.

Observations expérimentales concernant la variation du rayon d'une bulle dans le verre.

Lors d'une expérience de bulle d'oxygène immobile (section 1.2.4), le diamètre de la bulle variait de 2 mm à 1 mm en 113 minutes. La variation moyenne du rayon durant cette période a donc été de $1,47 \cdot 10^{-7}$ m/s. Pour savoir si cette variation du rayon est négligeable devant le mouvement induit par la remontée de bulle, les vitesses terminales d'une bulle de diamètre constant égal à 2 mm ou 1 mm ont été calculées. On obtient respectivement les valeurs de $9,52 \cdot 10^{-4}$ m/s et $2,38 \cdot 10^{-4}$ m/s. On remarque une différence de trois ordres de grandeur entre la vitesse d'ascension ($\sim 10^{-4}$ m/s) et la vitesse radiale de variation du rayon de la bulle ($\sim 10^{-7}$ m/s). Ceci montre bien la prédominance de la convection due à l'ascension de la bulle sur la vitesse radiale de l'interface. Ainsi pendant que le rayon varie de 1 mm durant 113 minutes, une bulle de 2 mm de diamètre aurait monté de 6,46 m dans la fonte verrière, et une bulle de 1 mm de diamètre de 1,615 m. Ces observations expérimentales montrent donc bien la validité de l'hypothèse d'évolution quasistatique du rayon.

Equations de bilan autour d'une bulle de rayon variable.

Lors du transfert de matière entre la bulle et la fonte verrière, la variation du nombre de moles contenues dans la bulle entraîne une variation de son volume, et donc un déplacement de l'interface. Il est important de quantifier l'influence de ce mouvement sur l'écoulement autour de la bulle et plus encore sur le transfert de matière lui-même. Dans sa Thèse, Dominique Legendre [46] tient compte du mouvement de l'interface lors de l'ébullition et de la condensation d'une bulle de vapeur [44]. Dans ce cas, les échelles de temps associées aux

variations de taille sont beaucoup plus courtes que dans notre configuration physique. Les simulations numériques sont conduites dans un nouveau référentiel, en écrivant les équations de Navier-Stokes et de transfert à l'aide des variables suivantes :

$$\begin{aligned} \mathbf{x}^* &= \mathbf{x} \frac{r_0}{r(t)} \quad , \quad r_0 \text{ étant le rayon initial de la bulle,} \\ t^* &= t \\ \gamma(t) &= \frac{r_0}{r(t)} \quad \text{le rayon adimensionnel.} \end{aligned}$$

Les opérateurs spatiaux et temporels sont modifiés par ce changement de référentiel et deviennent alors :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t^*} - \gamma^{-1} \frac{d\gamma}{dt^*} \mathbf{x}^* \cdot \nabla^* \\ \nabla &= \gamma^{-1} \nabla^* \end{aligned}$$

Les équations 2.1 et 2.9 s'écrivent alors dans le référentiel \mathbb{R}^* :

$$\nabla^* \cdot \mathbf{U} = 0 \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned} \rho_f \left(\frac{\partial}{\partial t^*} \mathbf{U} + \gamma^{-1} \nabla^* \cdot \left(\mathbf{U} \left(\mathbf{U} - \frac{d\gamma}{dt^*} \mathbf{x}^* \right) \right) \right) + 3\gamma^{-1} \frac{d\gamma}{dt^*} \mathbf{U} &= -\gamma^{-1} \nabla^* p + \rho_f \mathbf{g} \\ &+ \gamma^{-1} \nabla^* \cdot (\gamma^{-1} \mu_f (\nabla^* \mathbf{U} + \nabla^* \mathbf{U}^t)) \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$\frac{\partial}{\partial t^*} [\chi_j] + \gamma^{-1} \nabla^* \cdot \left([\chi_j] \left(\mathbf{U} - \frac{d\gamma}{dt^*} \mathbf{x}^* \right) \right) + 3\gamma^{-1} \frac{d\gamma}{dt^*} [\chi_j] = D_j \gamma^{-2} \nabla^{*2} [\chi_j] + \Phi_j + \Phi_{jS} \quad (4.10)$$

L'hypothèse de quasi-stationnarité nous permet de simplifier le terme $d\gamma/dt^*$ des équations ci-dessus, ce qui donne alors :

$$\nabla^* \cdot \mathbf{U} = 0 \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} \rho_f \left(\frac{\partial}{\partial t^*} \mathbf{U} + \gamma^{-1} \nabla^* \cdot (\mathbf{U} \mathbf{U}) \right) &= -\gamma^{-1} \nabla^* p + \rho_f \mathbf{g} + \gamma^{-1} \nabla^* \cdot (\gamma^{-1} \mu_f (\nabla^* \mathbf{U} + \nabla^* \mathbf{U}^t)) \\ \frac{\partial}{\partial t^*} [\chi_j] + \gamma^{-1} \nabla^* \cdot ([\chi_j] \mathbf{U}) &= D_j \gamma^{-2} \nabla^{*2} [\chi_j] + \Phi_j + \Phi_{jS} \end{aligned} \quad (4.12)$$

Pour justifier l'hypothèse de variation quasi-statique du rayon de la bulle que nous avons utilisée lors de nos simulations, nous avons calculé la variation du rayon de la bulle dans le cas d'une bulle pure monoconstituant en diffusion pure. Dans le cas présent, aucune autre espèce ne peut entrer dans la bulle, ce qui entraîne donc la décroissance du rayon de la bulle sous le seul effet du transfert par diffusion. D'un autre côté nous avons calculé la vitesse terminale d'ascension de la bulle dans deux cas. Dans un premier temps, nous avons considéré que le rayon restait constant et donc égal au rayon initial, ce qui donnait donc une vitesse terminale constante lors de l'ascension de la bulle. Dans un deuxième temps, connaissant l'évolution de la taille de bulle lorsque le transfert interfacial n'est régi que par la diffusion, nous en avons déduit la vitesse terminale de la bulle en fonction du temps. L'écart entre ces deux vitesses terminales d'ascension montre ainsi l'impact de la variation du rayon sur la vitesse ascensionnelle de la bulle. Ces deux vitesses terminales, ainsi que la variation temporelle du rayon ont été calculées pour une bulle de rayon initial 1 mm, à 1400 °C.

On remarque sur la figure 4.11 que pour les temps extrêmement courts les vitesses sont du même ordre, mais que la variation du rayon de bulle s'effondre très rapidement, avant de recroître de manière significative lorsque le rayon de la bulle tend vers zéro.

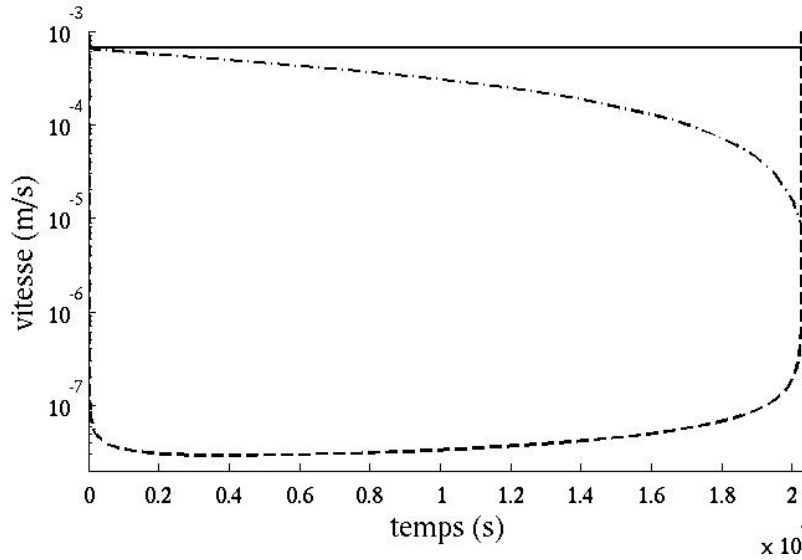


FIGURE 4.11 – Comparaison des vitesses de variation du rayon et de vitesse terminale d’ascension : --- variation absolue du rayon de la bulle, ··· vitesse terminale d’ascension de la bulle prenant en compte la variation du volume de la bulle, – vitesse terminale d’ascension pour une bulle gardant sa taille initiale.

Aux temps courts, la vitesse terminale d’ascension de la bulle à rayon variable est quatre ordres de grandeur plus grande que la variation du rayon. Il est à noter que la vitesse terminale d’ascension de la bulle est donc bien supérieure à la variation du rayon de cette même bulle. Le mouvement radial peut donc être négligé devant le mouvement de remontée de la bulle. Or la configuration que l’on cherche à simuler numériquement est celle d’une bulle en ascension dans un liquide au repos, que l’on peut modéliser par une bulle immobile plongée dans un écoulement fluide uniforme. L’action du mouvement de l’interface sera donc négligeable, du point de vue des quantités de mouvement, la convection étant prépondérante, et du transfert de masse, celui-ci étant régi par la convection. Seulement dans les derniers instants, lorsque la bulle est proche de la résorption totale, ces hypothèses ne sont pas justifiées. Cette analyse sur la variation temporelle du rayon de la bulle nous permet donc de d’utiliser un maillage adapté à la forme de la bulle dont le rayon est renormalisé à chaque pas de temps.

4.3.2 Evolution du rayon de la bulle avec JADIM.

Pour mener à bien une simulation de bulle de composition variable dans la fonte verrière, la condition limite utilisée à l’interface de la bulle devait être adaptée. En effet, la condition limite classique de type Dirichlet est associée à une concentration fixe sur une des frontières du domaine de calcul, alors que les concentrations interfaciales changent au cours du temps pour une bulle de composition variable. Il nous fallait donc utiliser les flux interfaciaux pour recalculer à chaque pas de temps les pressions partielles et donc, grâce aux solubilités des gaz, remonter aux concentrations à imposer au niveau de la frontière. Pour cela nous avons utilisé l’équilibre thermochimique $C_j^{interface} = L_j P_j$ pour l’espèce j .

Il existe cependant une autre approche pour obtenir les conditions limites interfaciales, à savoir considérer que les différentes réactions se déroulent exclusivement à l’interface, et qu’ainsi les phénomènes mis en jeu dans la fonte verrière sont uniquement la diffusion et la convection. Cette approche a été développée en 2009 par Fabien Bouillet à Saint-Gobain

Recherche, et serait tout à fait utilisable dans le code JADIM, par une modification du calcul des conditions limites. Cependant nous avons décidé de conserver notre approche initiale, considérant donc que les réactions ont lieu dans la fonte et que les concentrations interfaciales en espèces sont déterminées à partir des pressions partielles grâce aux solubilités mesurées expérimentalement.

Une fois les pressions partielles calculées suite aux différents flux molaires interfaciaux des espèces présentes, nous pouvions également remonter au rayon de la bulle à chaque pas de temps. Cette section présente la validation de ces développements, aussi bien en régime établi qu'en régime instationnaire.

Validation du rayon variable en stationnaire : la loi du d^2 .

Considérons une bulle d'oxygène pure plongée dans un fluide au repos. La variation du nombre de moles dans la bulle est liée au flux interfacial de matière, et nous considérons que la loi des Gaz Parfaits s'applique au gaz contenu dans la bulle. Nous considérons également que le régime de transfert est stationnaire (cf. Annexe K.1), et que la pression partielle d'oxygène reste constante :

$$\begin{aligned} \frac{d n_{O_2}}{d t} &= -J_{O_2} \text{ avec } J \text{ le flux molaire et } n \text{ le nombre de moles} \\ \frac{d}{d t} \left(\frac{P_{O_2}}{R_g T} V \right) &= -Sh_{O_2} D_{O_2} \Delta C_{O_2} 2 \pi r \end{aligned}$$

comme il n'y a pas d'écoulement, $Sh_{O_2} = 2$, et on obtient finalement :

$$r^2 = r_0^2 - \frac{2 R_g T D_{O_2} \Delta C_{O_2}}{P_{O_2}} t \quad (4.13)$$

$$r = \sqrt{r_0^2 - \frac{2 R_g T D_{O_2} \Delta C_{O_2}}{P_{O_2}} t} \quad (4.14)$$

Cette équation permet également d'estimer le temps de disparition de la bulle, t_f , et le temps mis pour que le volume de la bulle diminue de moitié, $t_{1/2}$:

$$t_f = \frac{r_0^2 P_{O_2}}{2 R_g T D_{O_2} \Delta C_{O_2}} \quad (4.15)$$

$$t_{1/2} = \frac{3 r_0^2 P_{O_2}}{8 R_g T D_{O_2} \Delta C_{O_2}} \quad (4.16)$$

Nous avons comparé cette loi à une simulation numérique 2D axisymétrique où l'initialisation du champ de concentration a été faite à partir de la solution de diffusion pure en coordonnées sphériques. Cette initialisation correspond donc au régime de diffusion pure stationnaire. Nous comparons une simulation d'une bulle en régime de diffusion stationnaire à la loi du d^2 dans le but de valider les modifications du code JADIM. Sur la figure 4.12, on peut voir une très bonne correspondance entre les résultats de JADIM et la loi du d^2 . L'écart relatif entre ceux-ci reste inférieur 0,2%. Ceci valide le calcul de l'évolution du rayon de JADIM en régime établi.

Rayon variable en instationnaire (équation générale d'évolution du rayon).

Nous nous intéressons maintenant à l'évolution du rayon de la bulle dans le cas de diffusion instationnaire. On considère une unique bulle d'oxygène pure qui est statique dans

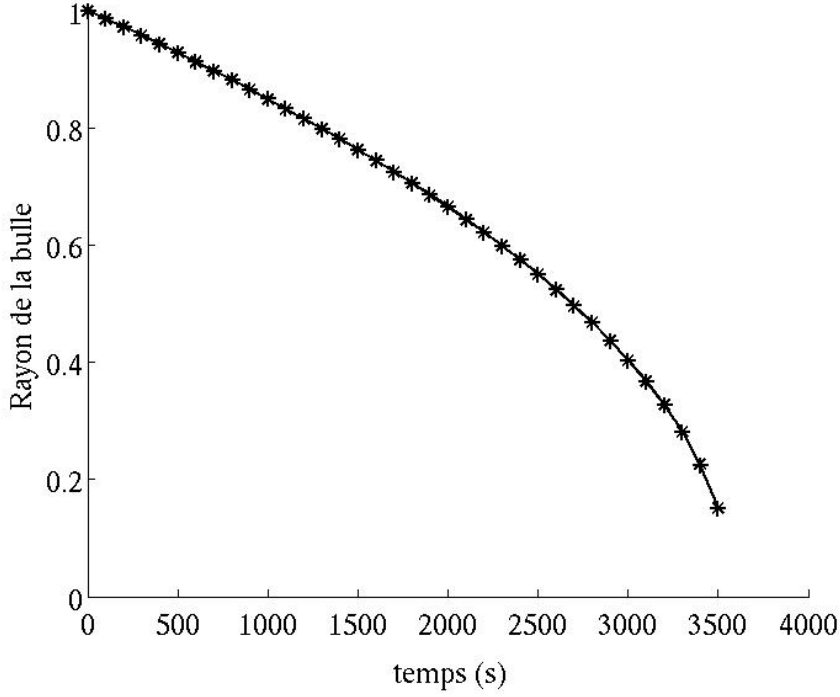


FIGURE 4.12 – Evolution du rayon de la bulle en fonction du temps, en partant d'un régime de diffusion établi : – + – Rayon obtenu avec la loi analytique du d^2 , – × – Rayon obtenu avec la simulation JADIM.

un bain de verre au repos. Les effets de la variation du rayon sont pris en compte avec les hypothèses détaillées en 4.3.1. En régime de diffusion pure instationnaire, une condition limite de type Dirichlet est imposée à l'interface de la bulle. La bulle est remplie d'un gaz monoconstituant et imperméable aux autres espèces. La pression partielle est donc constante, ce qui implique une concentration molaire constante de l'espèce contenue dans la bulle au niveau de l'interface côté liquide. L'équation de variation du nombre de moles dans la bulle s'écrit :

$$\frac{d n_j}{d t} = \frac{d}{d t} \left(\frac{P_j}{R_g T} V \right) = -Sh_j D_j \Delta C_j 2 \pi r$$

or en régime instationnaire, le nombre de Sherwood évolue de la manière suivante (Clift *et al.* [12]) :

$$Sh_j = 2 \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D_j t}} \right),$$

ce qui donne l'équation différentielle (4.17) :

$$\frac{d r}{d t} + \frac{\Delta C_j D_j R_g T}{P_j r} \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D_j t}} \right) = 0 \quad (4.17)$$

Une solution analytique peut être obtenue à partir de l'équation 4.17.

En posant $K_j = \frac{\Delta C_j D_j R_g T}{P_j}$, nous obtenons l'équation d'évolution du rayon suivante :

$$r(t) = \sqrt{2 K_j (t_f - t) + \frac{4 K_j r_0}{\sqrt{\pi D_j}} (\sqrt{t_f} - \sqrt{t})} \quad (4.18)$$

avec t_f le temps de disparition de la bulle ($r = 0$), s'exprimant de la manière suivante :

$$t_f = \left[\frac{-\frac{4 K_j r_0}{\sqrt{\pi D_j}} + \sqrt{8 K_j r_0^2 \left(1 + \frac{2 K_j}{\pi D_j}\right)}}{4 K_j} \right]^2 \quad (4.19)$$

On peut identifier deux régimes asymptotiques pour caractériser ce qui se passe aux temps courts et aux temps longs. $\tau_{rj} = \frac{2 r_0^2}{\pi D_j}$ est le temps caractéristique durant lequel $\frac{r}{r_0} \sim 1$. Aux temps courts (ie $t \rightarrow 0$), le rayon de la bulle tend vers le rayon initial de la bulle (ie $r \rightarrow r_0$). A partir de cette hypothèse, l'équation 4.17 devient :

$$\frac{d r}{d t} + \frac{K_j}{r_0} \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D_j t}} \right) = 0$$

après intégration entre 0 et t :

$$r(t) = r_0 - K_j \left(\frac{t}{r_0} + 2 \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D_j}} \right) \text{ pour } t/\tau_{rj} \ll 1 \quad (4.20)$$

Aux temps longs, on s'approche du temps de disparition de la bulle, soit $r \rightarrow 0$, et nous avons donc $t \rightarrow t_f$, ce qui donne :

$$\frac{d r}{d t} + \frac{K_j}{r} \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D_j t_f}} \right) = 0$$

et après intégration entre t et t_f :

$$r(t) = \sqrt{2 K_j (t_f - t) \left(1 + 2 \frac{r_0}{\sqrt{\pi D_j t_f}} \right)} \text{ pour } t/\tau_{rj} \gg 1 \quad (4.21)$$

Le détail des calculs menant à ces équations est présenté dans l'Annexe K.2.

La figure 4.13 montre l'évolution du rayon de la bulle dans le cas de diffusion pure en instationnaire. Les figures 4.14 et 4.15 montrent plus précisément les évolutions aux temps courts et aux temps longs de la taille de bulle. La figure 4.16 montre l'évolution du nombre de Sherwood au cours du temps dans ce même cas. L'expression analytique du nombre de Sherwood utilisée pour la comparaison aux résultats de JADIM est la suivante :

$$Sh_j = 2 \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D_j t}} \right) \quad (4.22)$$

Nous pouvons voir sur ces différentes courbes une très bonne correspondance entre les résultats de simulation numérique et les lois analytiques exactes ou approchées. La partie du code implémentée pour prendre en compte la variation du rayon de la bulle au cours du temps est donc validée.

4.4 Simulation d'un cas représentatif du milieu verrier.

Nous souhaitons désormais appliquer les nouvelles fonctionnalités du code JADIM à un cas représentatif du monde verrier.

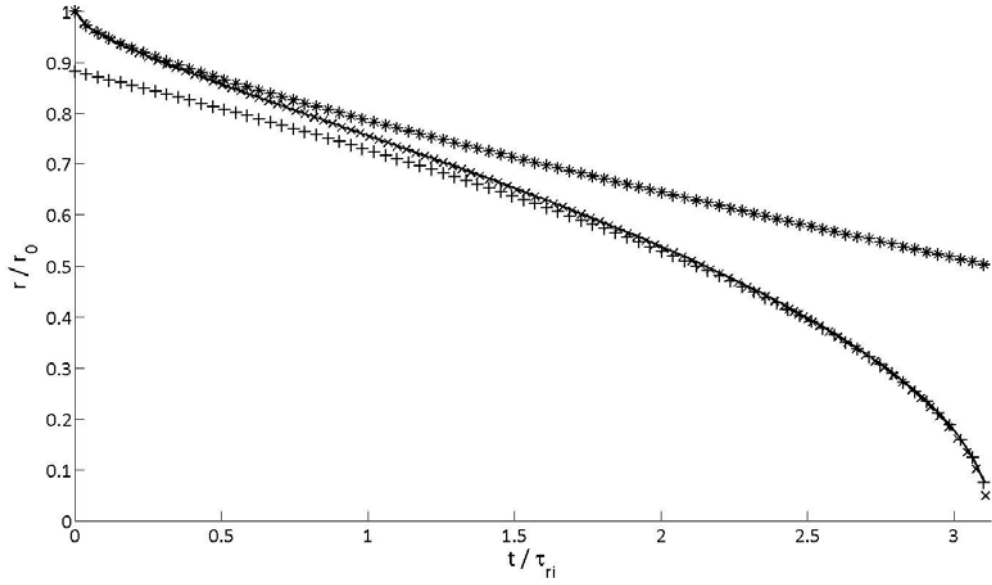


FIGURE 4.13 – Evolution temporelle du rayon adimensionné de la bulle, dans le cas de diffusion pure d'une espèce de la bulle vers la fonte : – Rayon obtenu avec la loi analytique 4.18, × Rayon obtenu avec la simulation JADIM, * Rayon aux temps courts 4.20, + Rayon aux temps longs 4.21.

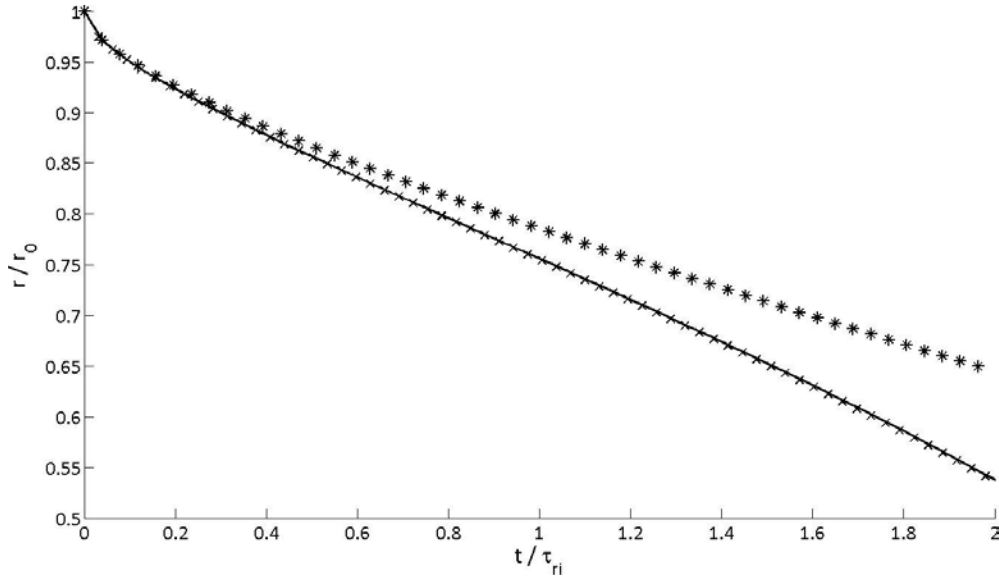


FIGURE 4.14 – Evolution temporelle aux temps courts du rayon adimensionné de la bulle, dans le cas de diffusion pure d'une espèce de la bulle vers la fonte : – Rayon obtenu avec la loi analytique 4.18, × Rayon obtenu avec la simulation JADIM, * Rayon aux temps courts 4.20.

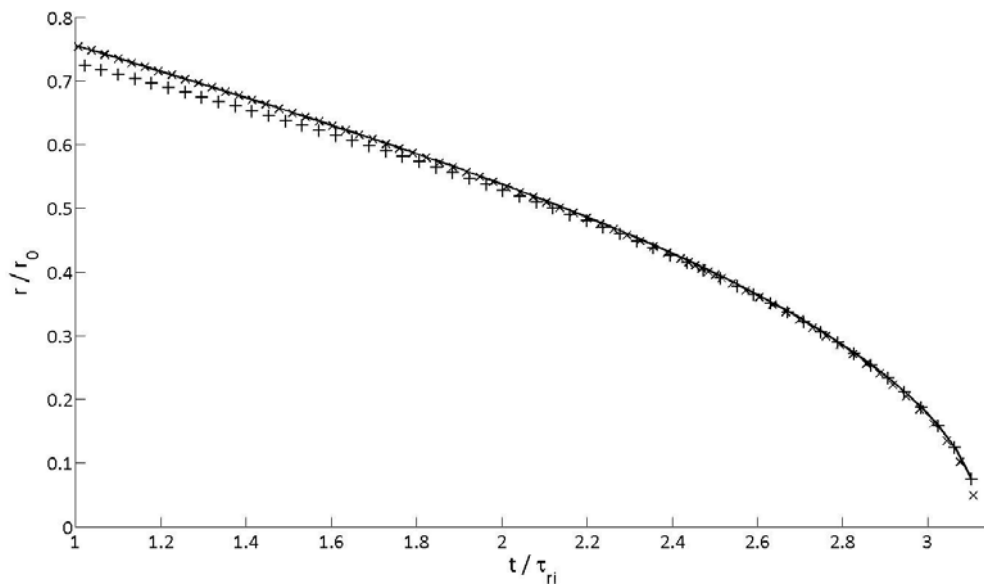


FIGURE 4.15 – Evolution temporelle aux temps longs du rayon adimensionné de la bulle, dans le cas de diffusion pure d’une espèce de la bulle vers la fonte : – Rayon obtenu avec la loi analytique 4.18, × Rayon obtenu avec la simulation JADIM, + Rayon aux temps longs 4.21.

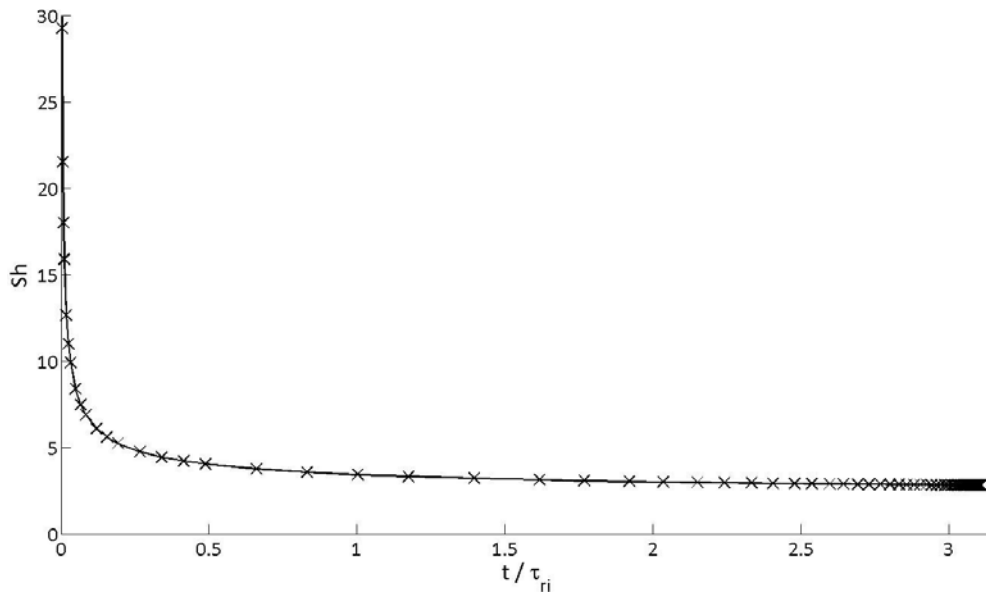


FIGURE 4.16 – Evolution temporelle du nombre de Sherwood, dans le cas de diffusion pure d’une espèce de la bulle vers la fonte : – Evolution analytique du nombre de Sherwood 4.22, × Nombre de Sherwood obtenu avec la simulation JADIM.

4.4.1 Configuration utilisée.

Un maillage 2D axisymétrique curviligne est utilisé (cf. figure 4.1), avec un rayon de bulle de 1 mm, et une température de 1400 °C est choisie. La bulle est initialement remplie d'oxygène uniquement, et sa pression totale reste constante et égale à $1,013 \cdot 10^5$ Pa durant tout le calcul. Le fluide entourant la bulle possède initialement une teneur massique totale de 0,08% pour le fer, et de 0,35% pour le sulfate. Nous fixons le rédox initial de la phase continue à 0,33, et la masse volumique de la phase continue à 2340 kg/m³. Les deux réactions suivantes sont couplées aux phénomènes de diffusion et convection :



Le champ de vitesse de la phase continue est égal à la vitesse terminale d'ascension d'une bulle ayant un rayon de 1 mm, soit $U_f = 6,607 \cdot 10^{-4}$ m/s.

Nous considérons que l'équilibre thermodynamique est établi loin de la bulle. Ceci permet de calculer les valeurs des concentrations à l'infini des espèces Fe^{2+} , Fe^{3+} , SO_2 et SO_4^{2-} intervenant dans ces simulations, grâce aux constantes cinétiques des deux réactions. La présence de trois gaz inertes est prise en compte : le CO_2 , le N_2 et l' H_2O . Comme leur appellation l'indique, ils ne réagissent pas dans la phase liquide, mais peuvent transférer du liquide vers la bulle. Les concentrations initiales de ces espèces dans la fonte sont les suivantes : $[H_2O]^\infty = 36,6 \text{ mol/m}^3$, $[CO_2]^\infty = 0,05 \text{ mol/m}^3$, et $[N_2]^\infty = 0,01 \text{ mol/m}^3$.

Le Fe^{2+} , le Fe^{3+} et le SO_4^{2-} ne pouvant entrer dans la bulle, ces trois espèces sont soumises à des conditions limites de flux nul au niveau de l'interface de la bulle. Pour l' O_2 , le SO_2 , l' H_2O , le CO_2 et le N_2 en revanche, des conditions limites de concentration variable dans le temps seront imposées à l'interface de la bulle.

Tous les paramètres de ce cas sont regroupés sur la figure 4.17, et les évolutions des paramètres en fonction de la température sont regroupées dans l'Annexe H.

4.4.2 Résultats.

Les évolutions temporelles de taille, de composition de la bulle sont regroupées sur les figures 4.18, 4.19 et 4.20. Il est à noter que le transfert de matière est activé à 8,24 s. On remarque dans un premier temps que la taille de la bulle augmente (courbe a. de la figure 4.18). La bulle étant composée initialement d'oxygène pur, les autres espèces telles que SO_2 , l' H_2O , le CO_2 et le N_2 , avaient donc un fort gradient de concentration entre l'interface de la bulle et la phase continue, ce qui explique leur transfert important de la fonte vers la bulle aux temps courts. Les évolutions temporelles du nombre de moles de ces espèces sont bien croissantes, tandis que celle de l'oxygène est décroissante. On observe une stabilisation très rapide du nombre de moles de l'eau. Pour expliquer cela, il faut tout d'abord calculer les pressions partielles d'équilibre de chaque espèce. Cette pression partielle d'équilibre s'écrit de la manière suivante pour l'espèce j :

$$P_j^{eq} = C_j^\infty / L_j \quad (4.23)$$

En utilisant les données fournies dans la section 4.4.1 et l'Annexe H, on peut obtenir les valeurs de pressions partielles d'équilibre (tableau 4.3).

Lorsque l'on regarde les évolutions temporelles des pressions partielles, on remarque qu'elles sont encore loin de leurs pressions partielles d'équilibre, à l'exception de l'eau. Ceci explique donc la stabilisation du transfert pour ce qui est de l'eau. Les temps nécessaires à chaque espèce entrant dans la composition de la bulle pour transférer sont à relier aux temps caractéristiques de composition définies dans la section 2.3.6. La grande solubilité et

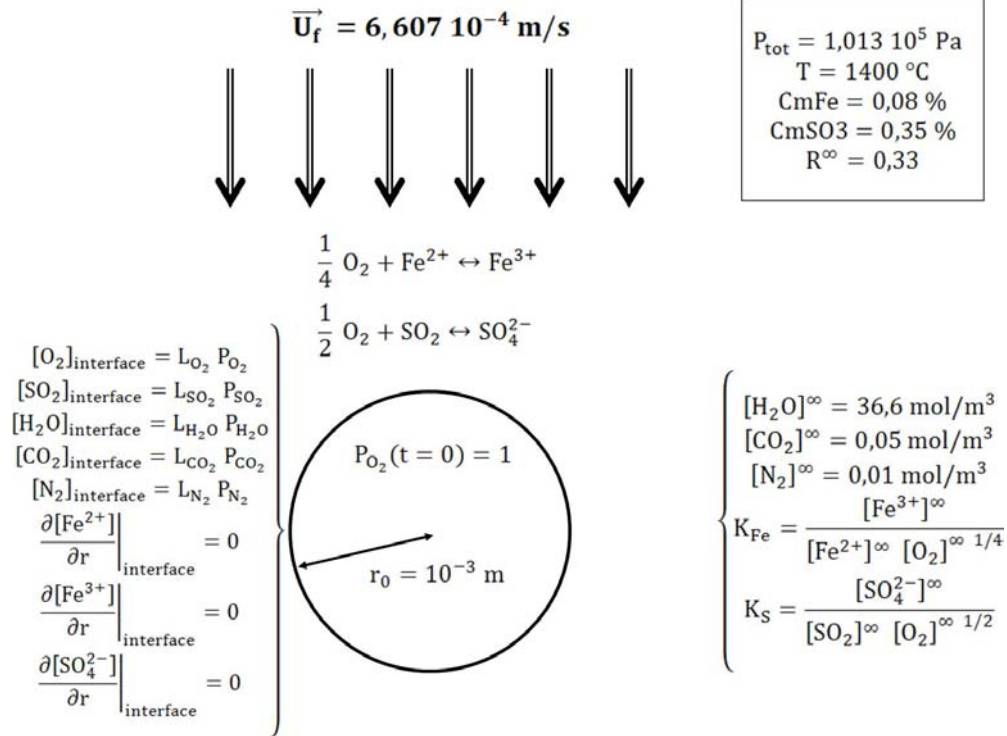


FIGURE 4.17 – Configuration utilisée pour la simulation numérique d'une bulle d'oxygène pur plongée dans une fonte verrière avec réactions du fer et du sulfate.

Espèce j	O_2	SO_2	CO_2	N_2	H_2O
$P_j^{eq} \text{ (Pa)}$	538,5	$2,14 \cdot 10^6$	$1,38 \cdot 10^4$	$4,78 \cdot 10^4$	77,64

TABLEAU 4.3 – Pressions partielles d'équilibre pour chaque espèce influençant la composition de la bulle.

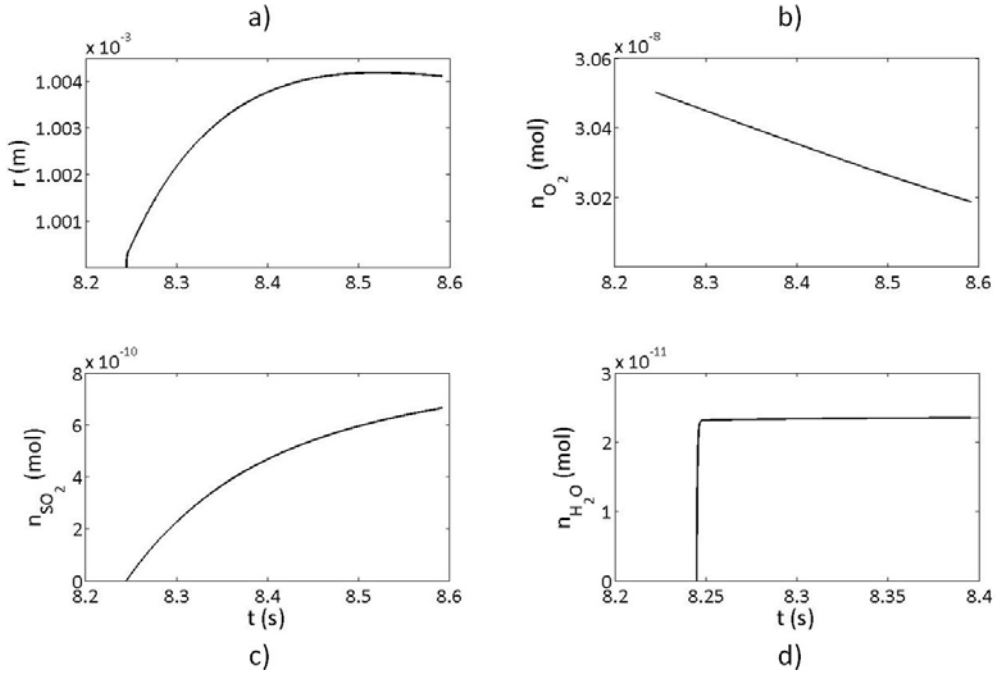


FIGURE 4.18 – Evolution temporelle du rayon de la bulle (a), du nombre de moles d' O_2 (b), du nombre de moles de SO_2 (c), et du nombre de moles de H_2O (d).

la forte concentration de l'eau dans le verre (cf. Annexe H et section 4.4.1) laissaient en effet présager, d'après l'équation (2.27), un τ_{H_2O} bien inférieur à ceux des autres espèces.

On remarque d'autre part une diminution de la vitesse de croissance du rayon, voire même une stabilisation de celui-ci. Les gradients de concentration des espèces se réduisent au cours du temps et par conséquent les transferts interfaciaux sont moins importants. Cette simulation n'en est qu'aux premiers instants, on peut la continuer pour observer l'évolution de la taille et de la composition de la bulle sur un temps plus long, et donc plus adapté à la comparaison avec une expérience. Ce résultat n'étant pas disponible pour le moment, cette voie de recherche sera poursuivie plus avant. Plusieurs configurations physiques (température) et chimique (composition du verre) pourront être testées et comparées à des campagnes de mesures déjà effectuées à Saint-Gobain Recherche.

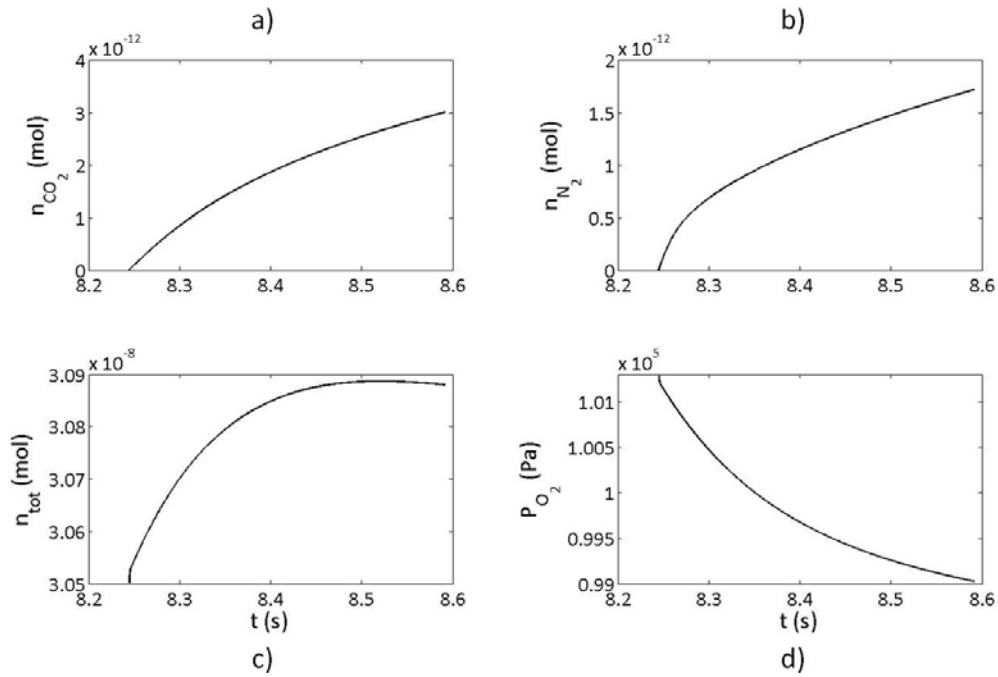


FIGURE 4.19 – Evolution temporelle du nombre de moles de CO_2 (a), du nombre de moles de N_2 (b), du nombre de moles total (c), et de la pression partielle de O_2 (d).

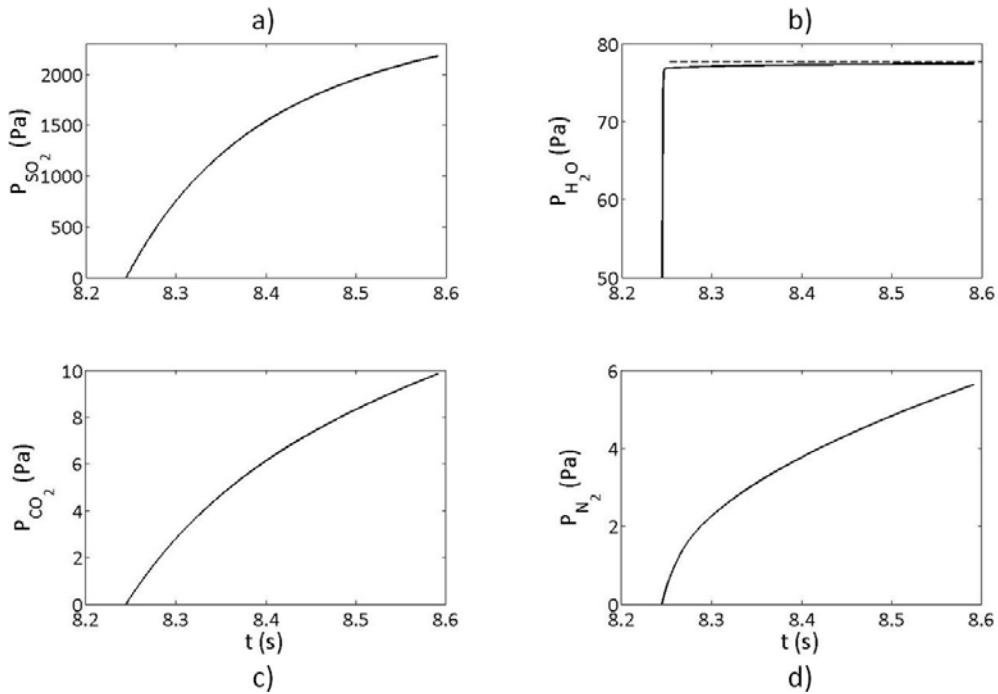


FIGURE 4.20 – Evolution temporelle de la pression partielle de SO_2 (a), de la pression partielle de H_2O (b, avec $-$: P_{H_2O} JADIM, $--$: $P_{H_2O}^{eq}$), de la pression partielle de CO_2 (c), et de la pression partielle de N_2 (d).

Chapitre 5

Conclusion et perspectives

5.1 Conclusion.

La description du procédé de fabrication du verre a montré dans un premier temps la problématique relative à la présence de bulles de CO_2 dans la fonte verrière, produites lors de la montée en température des matières premières. Les propriétés physiques du verre empêchant une évacuation rapide de ces bulles, les verriers sont donc amenés à agir sur la taille des bulles par le biais de réactions chimiques pour accélérer leur ascension. Les réactions chimiques induites auront alors, selon la composition initiale des bulles considérées, deux actions différentes :

- Soit elles induiront une production d'espèces à faible solubilité dans le verre, qui transféreront alors de la phase liquide vers les bulles, impliquant une augmentation de la taille de celles-ci et donc une vitesse d'ascension plus grande,
- Soit elles consommeront les espèces contenues dans les bulles et mèneront à la disparition totale de celles-ci.

Une étude bibliographique des techniques de mesure de paramètres relatifs au transfert de masse, tels que les solubilités, les constantes d'équilibre et les diffusivités, a mis en évidence la difficulté à appliquer les protocoles expérimentaux usuels dans un milieu à haute température comme le verre fondu. D'autre part, il est apparu que les méthodes de mesures utilisées dans la littérature ne tenaient pas compte de certains couplages, pour la mesure de la diffusivité de l'oxygène notamment.

L'objectif final de cette Thèse était de proposer un cadre de modélisation permettant l'étude du couplage des phénomènes de diffusion, de réaction et de convection ayant lieu dans un nuage de bulles. Nous souhaitons ainsi simuler le cas de plusieurs bulles en ascension dans un milieu, tel que le verre fondu, dans lequel des réactions chimiques consomment ou produisent les gaz contenus dans les bulles. La prise en compte de ces phénomènes et de leur interactions a nécessité une étude progressive de leurs contributions respectives, tout d'abord de manière découplée, puis en incluant progressivement les divers couplages. Une étude préliminaire des temps caractéristiques liés à ces phénomènes a montré qu'une bulle en ascension dans la fonte verrière atteignait sa vitesse terminale d'ascension bien avant que les autres phénomènes n'atteignent leurs propres régimes stationnaires. Lorsque le cas d'une bulle de rayon constant a été abordé, nous avons pu considérer la vitesse constante et égale à sa vitesse terminale d'ascension. Le temps caractéristique de convection étant lui-même bien inférieur à ceux de diffusion et de réaction, nous nous sommes dans un premier temps concentrés sur ces deux phénomènes et leur interaction.

Couplage Diffusion/Réaction. L'étude du couplage diffusion-réaction a été effectuée proche de l'interface de la bulle, de façon à négliger les effets de courbure de l'interface (géométrie 1D). Cette étude a permis dans un premier temps de valider le code JADIM pour la prise en compte des réactions, à l'aide d'une réaction réversible simple $A \rightleftharpoons B$. L'action de la réaction sur le transfert interfacial a pu être caractérisée par l'introduction du facteur d'accélération, celui-ci comparant les flux de masse interfaciaux dans le cas diffusion+réaction à ceux obtenus dans le cas de diffusion pure. Les facteurs d'accélération relatifs aux réactions découplées du fer et du sulfate ont alors été évalués. Un modèle de comportement du transfert interfacial a été établi, pour une bulle d'oxygène en contact avec une phase liquide où seule la réaction du fer, considérée alors comme instantanée, a lieu. Ce modèle permet d'obtenir l'évolution spatiale et temporelle de la concentration en oxygène dans la phase liquide. Ceci permet alors de remonter au facteur d'accélération de la réaction du fer. Ce nouvel outil permet d'obtenir rapidement la valeur du facteur d'accélération de la réaction du fer en fonction de la composition de la phase liquide et de la température. Un modèle similaire pour la réaction du sulfate n'a cependant pas pu être établi, car contrairement au fer, la quantité totale de sulfate dans la phase liquide ne se conserve pas.

Expériences dans du verre. Pour compléter cette approche théorique et numérique 1D, des expériences ont également été réalisées, dans le but de déterminer la diffusivité de l'oxygène dans plusieurs compositions de verre. Un nouveau mode opératoire a été mis en place, afin d'éviter toute influence de la convection, et de limiter les réactions chimiques à celle du fer. C'est pour cette raison que des expériences statiques ont été effectuées, avec une composition de verre particulière. La mise au point du protocole expérimental a nécessité de nombreux tests, notamment durant la première campagne, pour savoir quel type de creuset devait être utilisé pour contenir le verre, quelles durées ou encore quelles températures pouvaient être testées. Notre choix s'est alors porté sur l'utilisation de creusets en platine de grande taille pour des expériences de deux à trois jours, de 1300 °C à 1500 °C. La grande taille des creusets a été choisie pour minimiser l'impact de l'oxydation du verre par les parois en platine, et donc préserver une configuration assimilable à un milieu semi-infini. Le plan d'expérience établi, il a fallu déterminer quels dispositifs d'exploitation des expériences nous pouvions utiliser. Notre choix s'est arrêté sur deux dispositifs de mesure optique : le spectromètre à fibre optique et la caméra hyperspectrale, nous permettant de remonter à la concentration massique en Fe^{2+} par analyse des spectres de transmission et de réflexion. Une fois les profils spatiaux bruts de concentration en Fe^{2+} obtenus, plusieurs types d'exploitation des résultats ont été réalisés. Tout d'abord, une mesure brute de l'épaisseur modifiée par la seule action de l'oxygène a été effectuée. Cette épaisseur de verre modifiée est d'autant plus large que la température et la durée d'expérience augmentent. Nous avons ensuite fait correspondre aux courbes expérimentales deux types de solutions numériques, déduites pour l'une du modèle de diffusion pure, et pour l'autre du modèle de comportement établi précédemment. Nous avons ainsi déterminé des diffusivités respectivement apparentes et effectives, présentées dans les deux modèles. On a pu remarquer que les diffusivités relevées grâce au modèle de comportement étaient légèrement supérieures à celles obtenues avec le modèle de diffusion pure, tout en restant du même ordre de grandeur. Cette différence provient de l'influence de la réaction incluse dans le coefficient de diffusion dans le cas du modèle de diffusion pure. La diffusivité ainsi mesurée est plus lente car on ne comptabilise pas les espèces ayant réagi, mais uniquement celles ayant diffusé. La diffusivité apparente obtenue sera donc d'autant plus faible que la réaction incluse sera rapide. D'autre part, les résultats obtenus par ces corrélations donnent des coefficients de diffusion de l'oxygène inférieurs à ceux trouvés dans la littérature. Il est cependant important de préciser que nos

expériences avaient été mises en place dans le souci de limiter au maximum les interactions entre les phénomènes de convection et de réaction. De plus le modèle de comportement permet d'estimer le coefficient de diffusion effectif, sans influence de la réaction ou de la convection, contrairement à la corrélation de Doremus [23] appliquée aux expériences de Greene *et al.* [33].

Nous avons vu que les expériences menées à 1500 °C présentaient des incohérences, car les durées d'expériences étaient trop importantes pour que l'hypothèse de milieu semi-infini soit validée : la correspondance aux deux modèles n'était alors plus valable. Néanmoins, comme les résultats obtenus pour des températures de 1300 °C et 1400 °C suivent cette hypothèse, ils sont donc plus représentatifs du phénomène de diffusion seul que ce que nous avons pu lire dans la littérature.

Etude d'une bulle isolée. L'ajout du phénomène de convection à notre étude a nécessité l'utilisation d'une approche 2D axisymétrique. Nous avons dans un premier temps étudié l'interaction entre la convection et la réaction sur le transfert interfacial dans le cas d'une réaction réversible simple, et pour une bulle de composition et de taille fixes. Le couplage des deux phénomènes est contrôlé par la compétition entre l'épaisseur de couche limite massique déterminée par l'écoulement (δ_C) et l'épaisseur de couche limite réactive, déterminée par la cinétique chimique (δ_R). Deux nombres adimensionnels sont utilisés pour étudier l'impact de la convection sur le transfert interfacial, à savoir le nombre de Sherwood (rapport des flux interfaciaux de matière dans le cas de convection + diffusion sur celui de diffusion pure) et le nombre de Péclet (comparant la vitesse relative du fluide à la diffusivité). L'évolution du nombre de Sherwood en fonction du nombre Péclet est connue et décrite dans le cas convection + diffusion par l'équation (4.5). En faisant varier les cinétiques chimiques, nous avons pu quantifier l'impact de la réaction sur le nombre de Sherwood. Cependant, pour les cinétiques chimiques peu élevées, l'influence de la réaction s'amenuise considérablement lorsque le nombre de Péclet augmente, jusqu'à disparaître. En revanche, pour les cinétique chimiques très rapides, l'accélération du transfert interfacial due à la réaction reste constante quel que soit le nombre de Péclet. La réaction du fer étant considérée comme extrêmement rapide, nous pouvons donc écrire le couplage convection + réaction comme le produit de leurs contributions individuelles.

Pour obtenir une évolution de taille et de composition de la bulle en fonction des flux de matière interfaciaux, divers développements ont été réalisés dans le code JADIM. Ces développements ont ensuite été validés en régime stationnaire par comparaison à la loi du d^2 , et en instationnaire par comparaison à l'équation générale d'évolution du rayon. A la suite de cette validation, un cas correspondant à une expérience menée à Saint-Gobain Recherche a été testé. Bien que le calcul ne soit pas arrivé à un temps physique suffisamment long pour être significatif (par exemple le temps caractéristique de diffusion), les premiers résultats sont prometteurs et constituent une des perspectives de ce travail.

Modèle pour une population de bulles. Les différents couplages ayant été observés autour d'une bulle, nous allons nous intéresser maintenant à un nuage de bulles à l'aide de l'approche Eulérienne-Lagrangienne. Le terme de couplage de transfert de masse entre la phase continue et la phase dispersée doit être donc modélisé. Il nous faut pour cela déterminer son expression.

L'approche Eulérienne-Lagrangienne était déjà existante pour le bilan de quantité de mouvement dans le code JADIM, qui considère les particules, bulles ou gouttes de la phase dispersée comme autant de points sources dans les mailles les contenant. D'un point de

vue physique, la phase dispersée peut influencer le bilan de quantité de mouvement et/ou les équations de transport des concentrations d'espèces de la phase continue, et l'inverse (l'influence de la phase continue sur les trajectoires et compositions des bulles par exemple) est également vrai. C'est pour cela que nous parlons ici de "two-way coupling".

Les équations de bilan sont composées de :

- de l'équation de continuité :

$$\frac{\partial \varepsilon_f}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_f \mathbf{U}_f) = 0 \quad (5.1)$$

- du bilan de quantité de mouvement :

$$\begin{aligned} \varepsilon_f \rho_f \frac{\partial \mathbf{U}_f}{\partial t} + \varepsilon_f \rho_f \nabla \cdot (\mathbf{U}_f \mathbf{U}_f) &= -\nabla (\varepsilon_f P) + \nabla \cdot (\varepsilon_f \mu (\nabla \mathbf{U}_f + \nabla \mathbf{U}_f^t)) \\ &+ \varepsilon_f \rho_f \mathbf{g} + \Phi_S \end{aligned} \quad (5.2)$$

- du terme de couplage :

$$\Phi_S = -\frac{1}{V_{cellule}} \sum_{bulles} [m_b \left(\frac{d\mathbf{V}_b}{dt} - \mathbf{g} \right) - m_f \left(\mathbf{g} - \frac{D\mathbf{U}_f}{Dt} \right)] \quad (5.3)$$

avec ε_f la fraction volumique du fluide, $V_{cellule}$ le volume de la maille considérée, \mathbf{V}_b la vitesse de la bulle, \mathbf{U}_f la vitesse du fluide [28]. Les notations utilisées ici ont été définies dans le chapitre 2.

Ces équations sont complétées par le transport Lagrangien des bulles (principe fondamental de la dynamique appliqué à chaque bulle individuellement). Ceci permet de déterminer le nombre de bulles dans chaque maille et donc ε_f .

Durant cette Thèse, nous avons concentré notre étude sur le terme de couplage du transfert de masse, noté Φ_{jS} dans les équations de transport d'espèces de la phase continue. Dans chaque cellule du domaine de calcul, l'équation suivante sera résolue pour chaque espèce χ_j :

$$\frac{\partial}{\partial t} [\chi_j] + \nabla \cdot ([\chi_j] \mathbf{U}_f) = \nabla \cdot (D_j \nabla [\chi_j]) + \Phi_j + \Phi_{jS} \quad (5.4)$$

Sur la base des études préliminaires en géométrie 1D et 2D, nous pouvons exprimer le terme Φ_{jS} de la manière suivante :

$$\Phi_{jS} = -E_j Sh_j D_j ([\chi_j]_{interface} - [\chi_j]_{fluide}) \frac{2\pi r}{V_{cellule}} \quad (5.5)$$

avec :

- E_j : le facteur d'accélération du transfert interfacial de matière induit par les réactions dans la phase continue. Sa valeur nous est donnée dans le cas de la réaction du fer par le modèle de comportement mis au point dans la section 3.3.2 ;
- Sh_j : le nombre de Sherwood caractérisant l'action de la convection sur le transfert de masse interfacial. Sa valeur nous est fournie, dans le cas d'une bulle propre en écoulement rampant, par l'équation $Sh_j = 1 + (1 + 0,564 Pe^{2/3})^{3/4}$ [12]. Le nombre de Péclet est recalculé à chaque pas de temps en fonction du champ de vitesse de la phase continue ;
- $[\chi_j]_{interface} - [\chi_j]_{fluide}$: la différence de concentration en espèce χ_j entre l'interface de la bulle et la phase continue. Les deux concentrations sont recalculées à chaque pas de temps en fonction des flux de matière calculés à l'itération précédente et donc de la variation de composition de la bulle ;

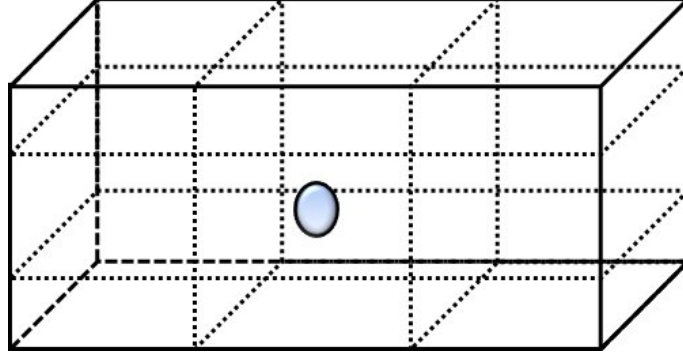


FIGURE 5.1 – Géométrie générale du cas test n°1.

- D_j : la diffusivité de l'espèce χ_j dans la phase continue, qui reste constante dans notre cas, puisque nos simulations sont isothermes ;
- r : le rayon de la bulle, qui va varier à chaque pas de temps, en fonction des flux de matière interfaciaux calculés à l'itération précédente.

Le terme Φ_{js} a été implémenté dans le code JADIM. Il faut maintenant valider ces développements avant de pouvoir simuler des cas relatifs au milieu verrier.

5.2 Perspectives : application à une configuration de four verrier.

5.2.1 Validation du couplage Eulero-Lagrangien.

Nous avons mis au point et appliqué progressivement plusieurs cas de simulation, dans le but de valider l'implémentation du terme de couplage Euler-Lagrange du transfert de masse. Deux cas de validation sont présentés dans cette section.

Cas n°1. Le terme de couplage influençant la phase continue est ici déconnecté, et la configuration utilisée est présentée sur la figure 5.1. Nous nous plaçons dans un premier temps en régime stationnaire (cf. figure 5.2.a), et comme la phase continue est stagnante, le nombre de Sherwood a été imposé égal à 2. Il n'y a pas de remontée de la bulle, car la gravité a été mise à zéro. La bulle est monoconstituante en espèce A , et la phase continue initialement dépourvue d'espèce A . Une condition limite de type Dirichlet est appliquée à l'interface de la bulle pour l'espèce A . L'objectif de ce cas a été de vérifier que l'évolution du rayon de la bulle en régime stationnaire suivait bien la loi du d^2 (cf. section 4.3.2). Un cas similaire avec un nombre de Sherwood fonction d'un nombre de Péclet constant a également été validé.

Le même cas en régime instationnaire a été validé (cf. figure 5.2.b). La seule variation est donc le fait que le nombre de Sherwood s'écrit alors de la manière suivante :

$$Sh_A = 2 \left(1 + \frac{r}{\sqrt{\pi D_A t}} \right) \quad (5.6)$$

Nous avons comparé cette fois-ci l'évolution temporelle du rayon de la bulle à la solution numérique de l'équation générale d'évolution du rayon, écrite dans la section 4.3.2. Ce cas a été validé.

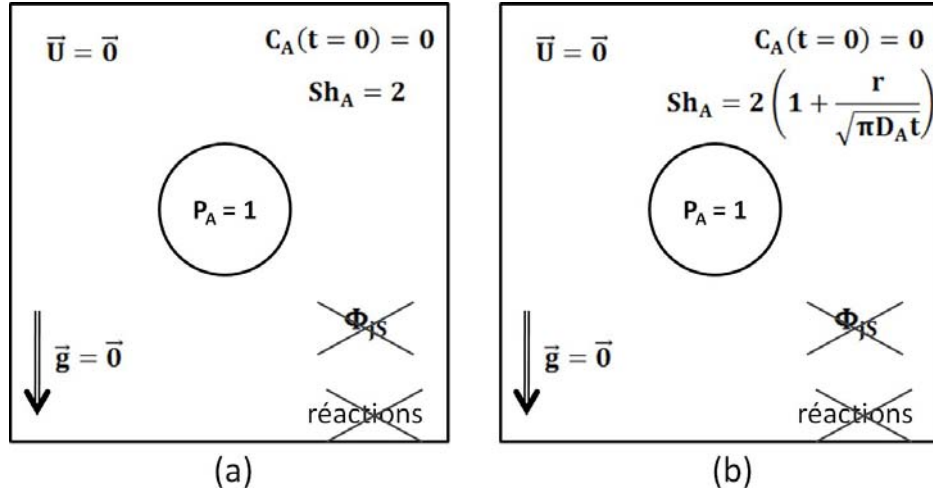


FIGURE 5.2 – Schémas explicatifs du cas n°1 de validation du terme de couplage en régime stationnaire (a) et instationnaire (b).

Cas n°2. Nous avons également testé l'activation du terme de couplage ϕ_{js} sur les flux de plusieurs espèces entrant dans la cellule contenant une seule bulle multiconstituante. L'évolution de la taille et de la composition de cette bulle a été suivie au cours du temps. Nous avons ainsi pu valider le couplage du transfert de matière lorsque plusieurs espèces chimiques sont en jeu. L'expression du terme ϕ_{js} utilisé est celle définie dans l'équation 5.5.

Le domaine de calcul est un cube de 1 m^3 . Il est composé de 10 mailles selon \bar{x} , 10 mailles selon \bar{y} , et 8 mailles selon \bar{z} , soit un total de 800 mailles. Nous considérons 80000 bulles monoconstituantes en espèce A . A $t = 0$, la concentration en espèce A dans la phase continue est nulle. Toutes les bulles ont un rayon initial $r_0 = 1 \text{ mm}$, et elles sont réparties de manière à avoir 100 bulles par maille. La figure 5.3 représente le nuage de bulles que nous venons de définir. La phase continue est stagnante et la gravité imposée est nulle. Il n'y a donc aucun mouvement dans la phase continue.

On peut calculer analytiquement les évolutions temporelles théoriques du rayon de chaque bulle et de la concentration en A dans la phase continue. Les bulles étant réparties de manière homogène, toutes les bulles ont la même évolution de taille, et toutes les cellules du domaine ont la même évolution de concentration. Nous pouvons ainsi comparer nos résultats JADIM à la solution théorique. L'évolution temporelle du rayon de chaque bulle est obtenue par résolution analytique de l'équation (5.7), et la concentration en espèce A des cellules du domaine en est ensuite déduite grâce à l'équation (5.8). Les solubilités, le nombre total de bulles et le nombre de bulles par maille (N_{pm}) ont été imposés de sorte que les bulles atteignent au final un rayon et une concentration donnés : $r(t \rightarrow \infty) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ et $C_A(t \rightarrow \infty) = 0,0022 \text{ mol/m}^3$.

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D_A}{r} \left(\frac{4 \pi N_{pm} r_0^3}{3 V_{cellule}} - R_g T L_A \right) - D_A \frac{4 \pi N_{pm} r^2}{3 V_{cellule}} \quad (5.7)$$

$$C_A(t) = \frac{N_{pm} P 4 \pi (r_0^3 - r(t)^3)}{3 R_g T V_{cellule}} \quad (5.8)$$

avec N_{pm} le nombre de bulles par maille, r_0 le rayon initial des bulles, $V_{cellule}$ le volume d'une maille du domaine. Le cas présent a été défini de telle manière que chaque maille ait le même volume et le même nombre de bulles, et que toutes les bulles aient le même rayon initial.

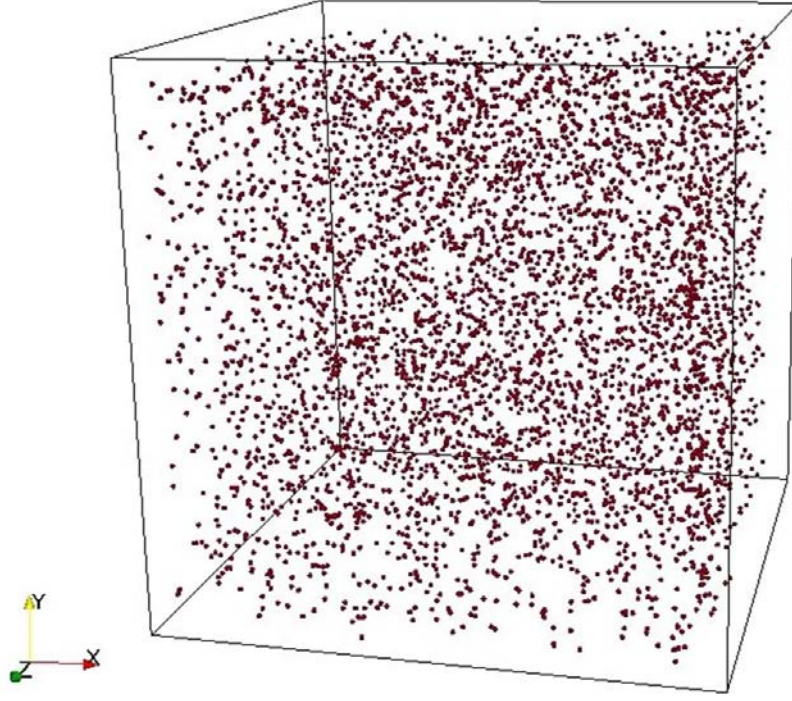


FIGURE 5.3 – Configuration du cas test n°2 : 80000 bulles monoconstituantes dans un cube de 1 m^3 avec une répartition de 100 bulles par maille.

La figure 5.4 montre justement la comparaison des résultats JADIM à la résolution numérique de l'équation (5.7). L'écart relatif reste inférieur à 0,16%, et se stabilise à environ 0,01%. Le rayon de la bulle tend bien vers la valeur théorique. Une très bonne correspondance est également obtenue pour l'évolution temporelle de concentration en espèce A dans les mailles du domaine (cf. figure 5.5).

La très bonne correspondance, aussi bien pour le rayon que pour la concentration de la phase continue, nous permet de valider définitivement les développements relatifs au couplage du transfert de matière en approche Eulérienne-Lagrangienne.

5.2.2 Description du problème industriel.

L'approche Eulero-Lagrangienne va nous servir pour simuler des cas plus proches d'un procédé industriel dans le milieu verrier, notamment des cas de bullage d'oxygène dans une fonte. Les cas étudiés ici sont fortement inspirés d'une expérience menée en juillet 2011 dans un four de Saint-Gobain Recherche.

Un bulleur avec 25 trous répartis tous les 2 cm et produisant des bulles de 1 cm de diamètre toutes les 2,5 secondes est introduit dans un cube de fonte verrière ($0,7 \text{ m } \vec{x} \times 0,5 \text{ m } \vec{y} \times 0,6 \text{ m } \vec{z}$, maillé en $32 \times 32 \times 32$), qui est à une température de 1400°C . La phase continue possède une concentration en oxygène de $2,41 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$. Seule cette espèce est considérée dans les deux calculs présentés. Le facteur d'accélération pilotant la décroissance des bulles a été imposé à la valeur correspondant à la réaction du fer. Les bulles se vident donc comme si elles étaient en contact avec une fonte verrière où la réaction du fer aurait lieu.

Deux configurations sont étudiées : dans le premier cas la fonte est initialement au repos, tandis que dans le deuxième cas, la fonte est en écoulement continu avec $U_f = 0,01 \text{ m/s}$ selon la composante \vec{y} .

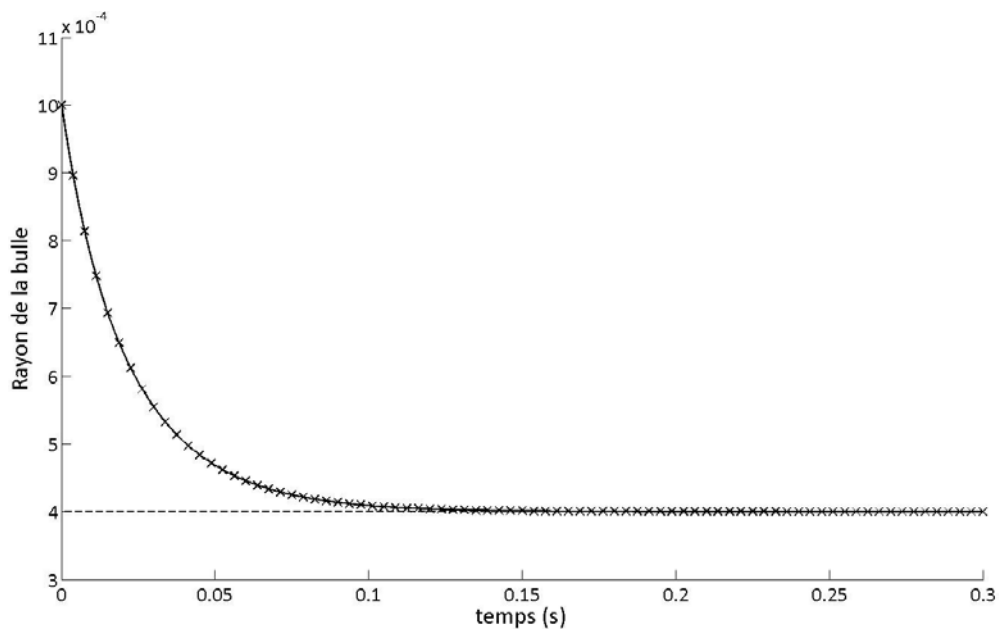


FIGURE 5.4 – Evolution temporelle du rayon d’une bulle dans le cas test n°2 : \times Résultat JADIM, — Solution théorique, -- Rayon théorique d’équilibre.

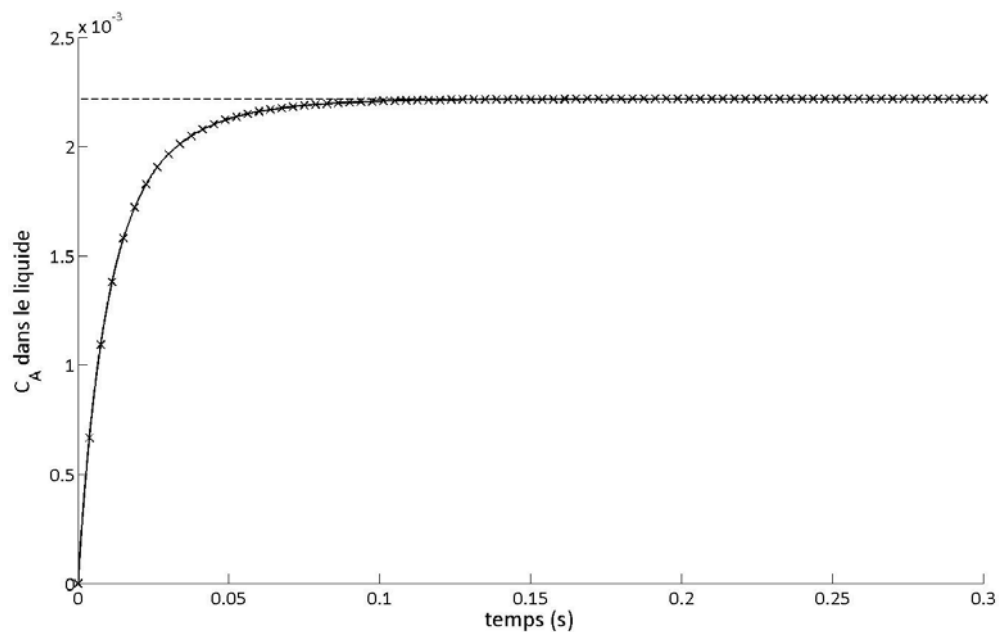


FIGURE 5.5 – Evolution temporelle de la concentration en espèce A dans une cellule du domaine du cas test n°2 : \times Résultat JADIM, — Solution théorique, -- Concentration théorique à l’équilibre.

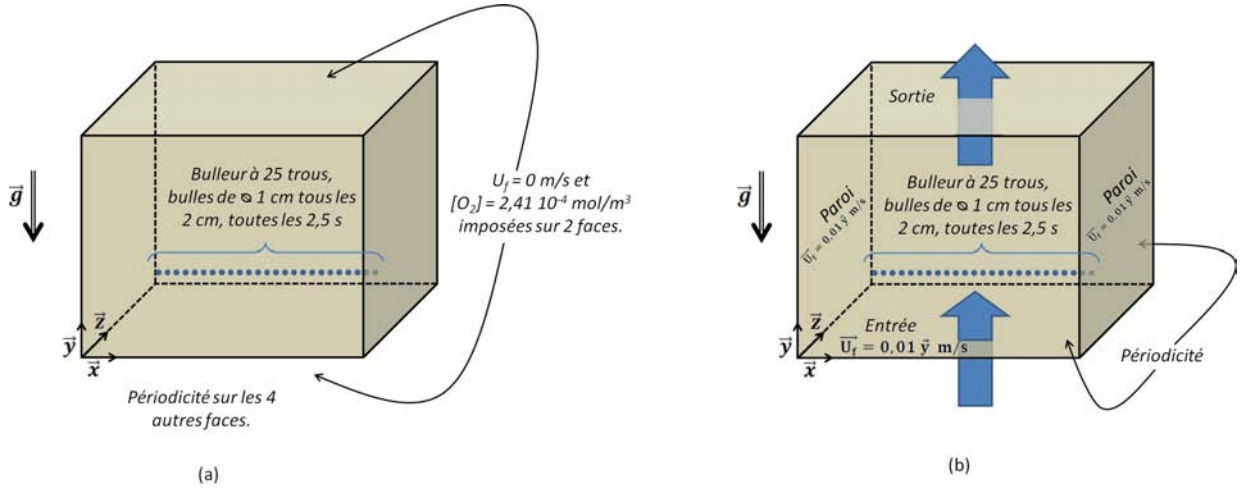


FIGURE 5.6 – Schéma des configurations utilisées pour le cas de bullage dans une fonte initialement immobile (a) et dans une fonte en mouvement (b).

Les deux configurations sont représentées sur les figures 5.6.a et 5.6.b. Nous allons observer l'impact du bullage de l'oxygène sur la fonte, du point de vue des champs de vitesse et des champs de concentration.

Bullage d'oxygène dans une fonte immobile.

La phase continue est ici initialement au repos, et le bullage d'oxygène va induire des mouvements de la phase continue, que l'on peut voir sur les figures 5.7, 5.8 et 5.9. On observe bien des phénomènes de recirculation dans le fluide porteur. Les isocontours du champ de vitesse selon \vec{y} de la figure 5.10, permettent de localiser la zone de fluide en ascension. Le couplage des quantités de mouvement est donc bien à l'oeuvre, tout comme le couplage du transfert de matière. La figure 5.11 est le résultat du transfert d'oxygène des bulles vers la fonte. On remarque cependant des zones de moindre concentration, sûrement induite par la discrétisation numérique du bulleur dans JADIM.

Bullage d'oxygène dans une fonte en mouvement.

La fonte a désormais un écoulement du bas vers le haut. L'influence de l'ascension des bulles sur le champ de vitesse de la phase continue est moins visible sur les figures 5.12, 5.13 et 5.14. Néanmoins, si l'on trace le champ de vitesse en soustrayant la vitesse de l'écoulement, on obtient la figure 5.15 montrant bien l'interaction entre phase dispersée et phase continue. De même le couplage du transfert de masse a bien lieu.

Dans les deux cas de simulations présentés ci-dessus, nous avons pu observer la contribution des bulles sur les champs de vitesse et de concentration de la phase continue. Nous n'avons pas présenté de courbe d'évolution de taille de bulle, car le temps physique de calcul était trop court pour que l'on puisse voir une différence notable entre les deux évolutions de taille de bulle pour les deux configurations. Il serait souhaitable de poursuivre ce calcul pour en tirer plus de conclusions.

Seul l'oxygène a été pris en compte ici, il serait donc intéressant d'étendre ces simulations à des cas multiconstituants faisant intervenir le Fe^{2+} , le Fe^{3+} , voire des gaz inertes, et d'activer les réactions dans la fonte.

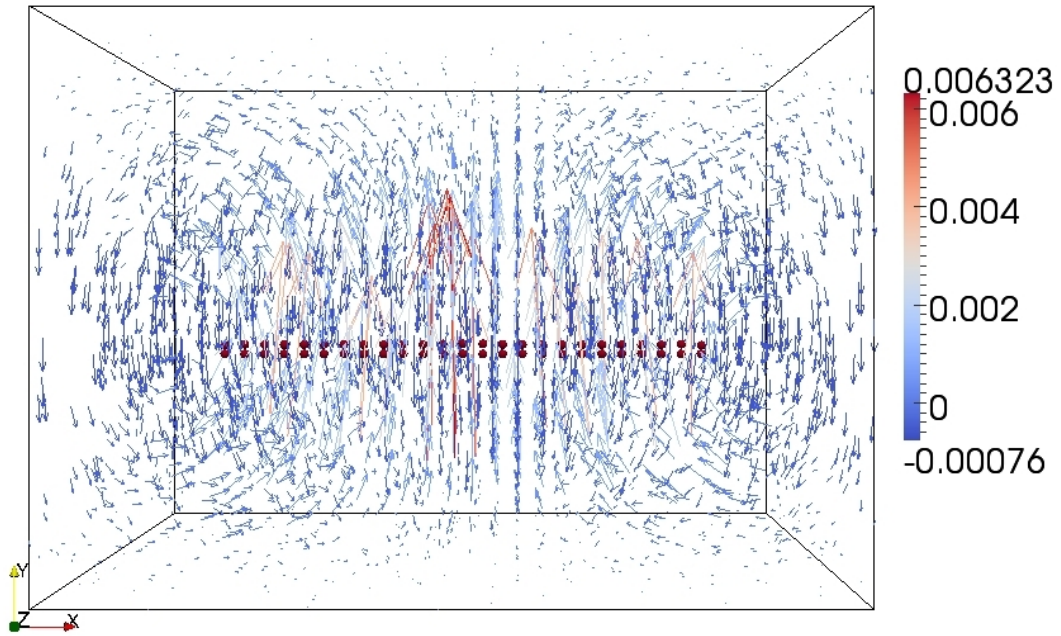


FIGURE 5.7 – Champ de vitesse en 3D avec les bulles. Vue de face dans le cas de la fonte initialement immobile.

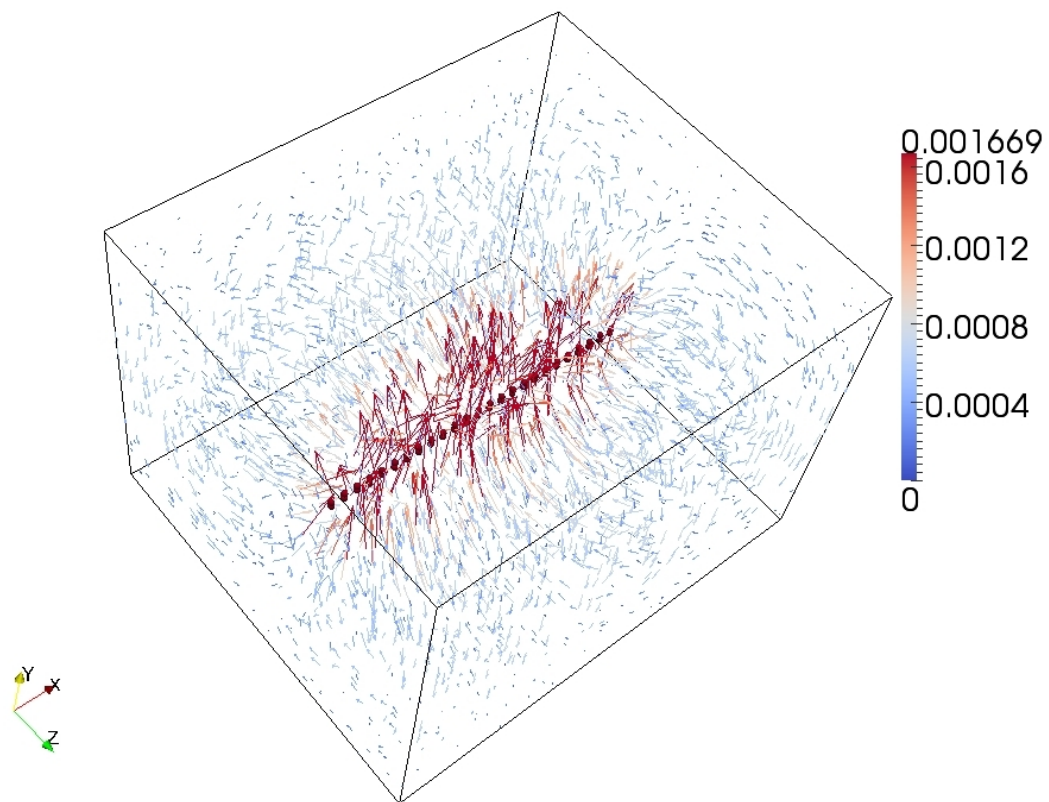


FIGURE 5.8 – Champ de vitesse en 3D avec les bulles. Vue de biais dans le cas de la fonte initialement immobile.

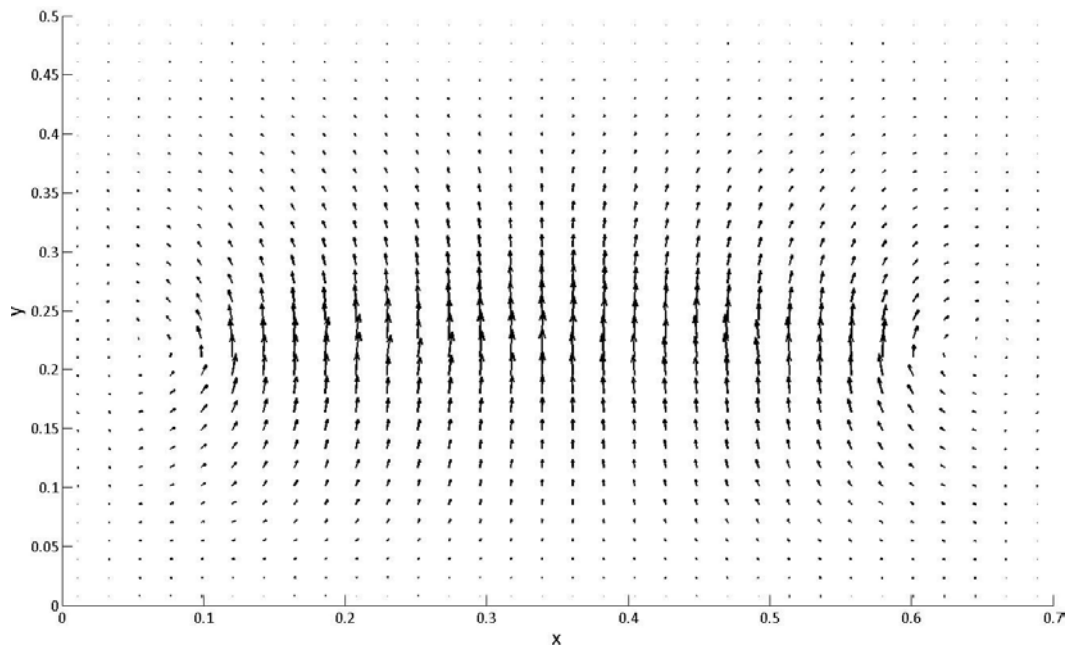


FIGURE 5.9 – Champ de vecteurs vitesses selon \vec{x} et \vec{y} dans le plan (x,y) en $z=18$ dans le cas de la fonte initialement immobile.

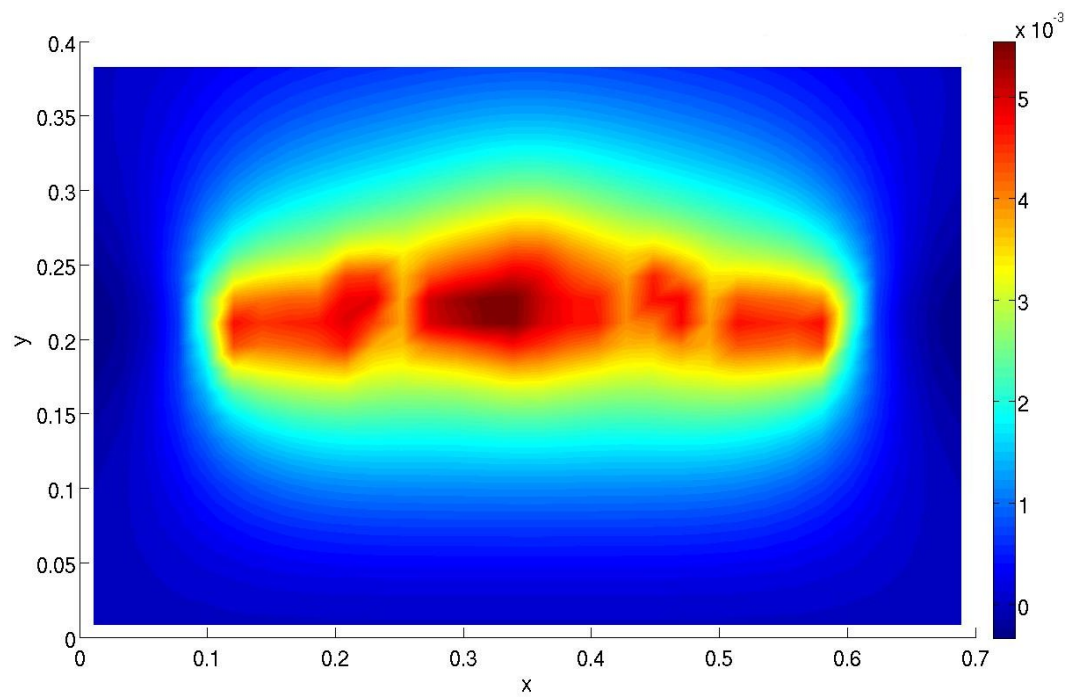


FIGURE 5.10 – Champ de vitesse selon \vec{y} dans le plan (x,y) en $z=18$ dans le cas de la fonte initialement immobile.

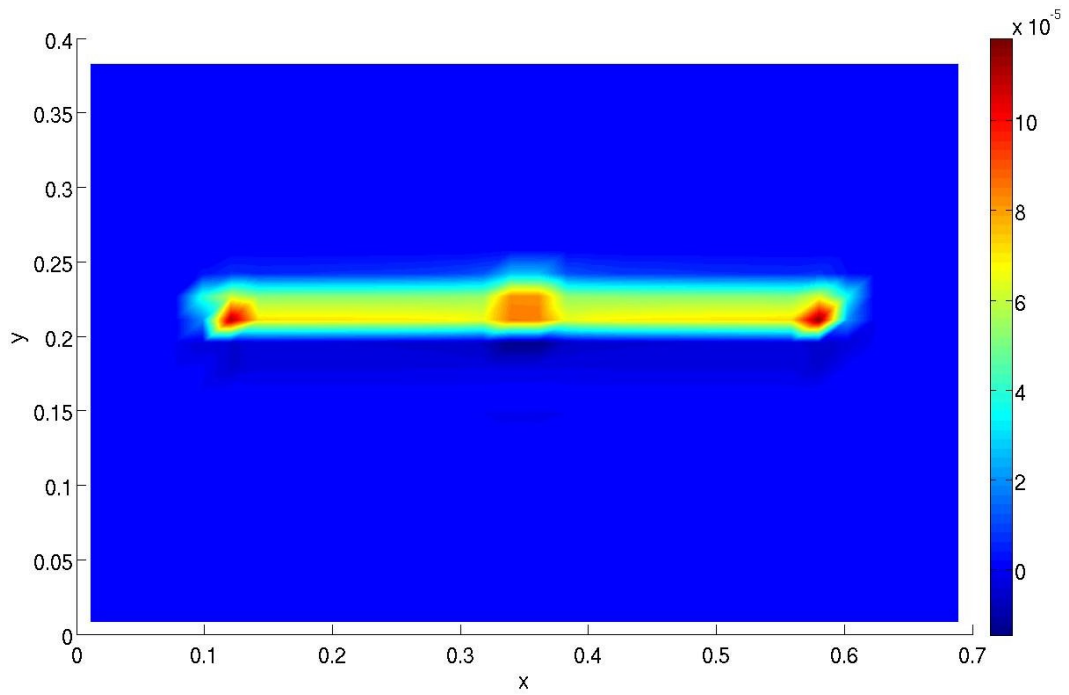


FIGURE 5.11 – Champ de concentration $[O_2] - [O_2]^0$ ie $[O_2] - 2,41 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$ dans le plan (x,y) en $z=18$ dans le cas de la fonte initialement immobile.

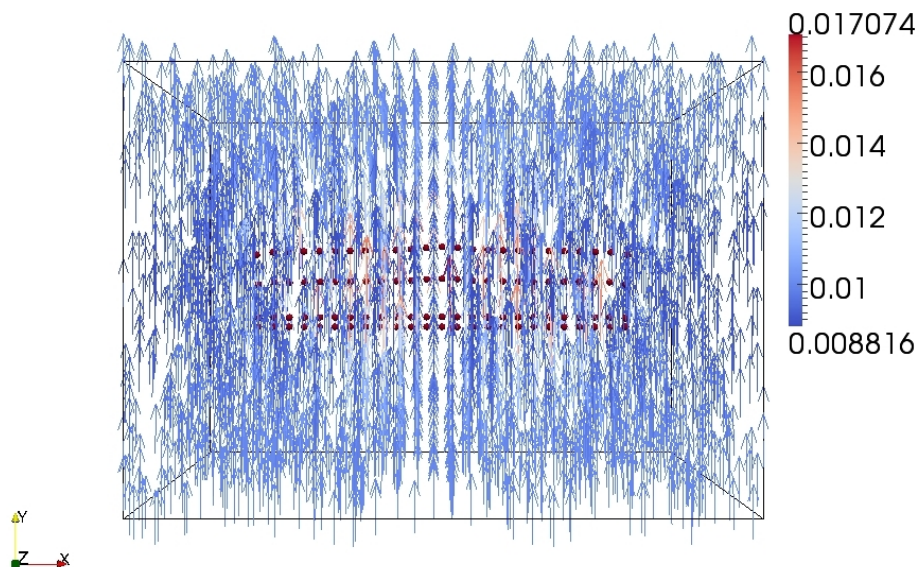


FIGURE 5.12 – Champ de vitesse en 3D avec les bulles. Vue de face dans le cas d'une fonte en mouvement.

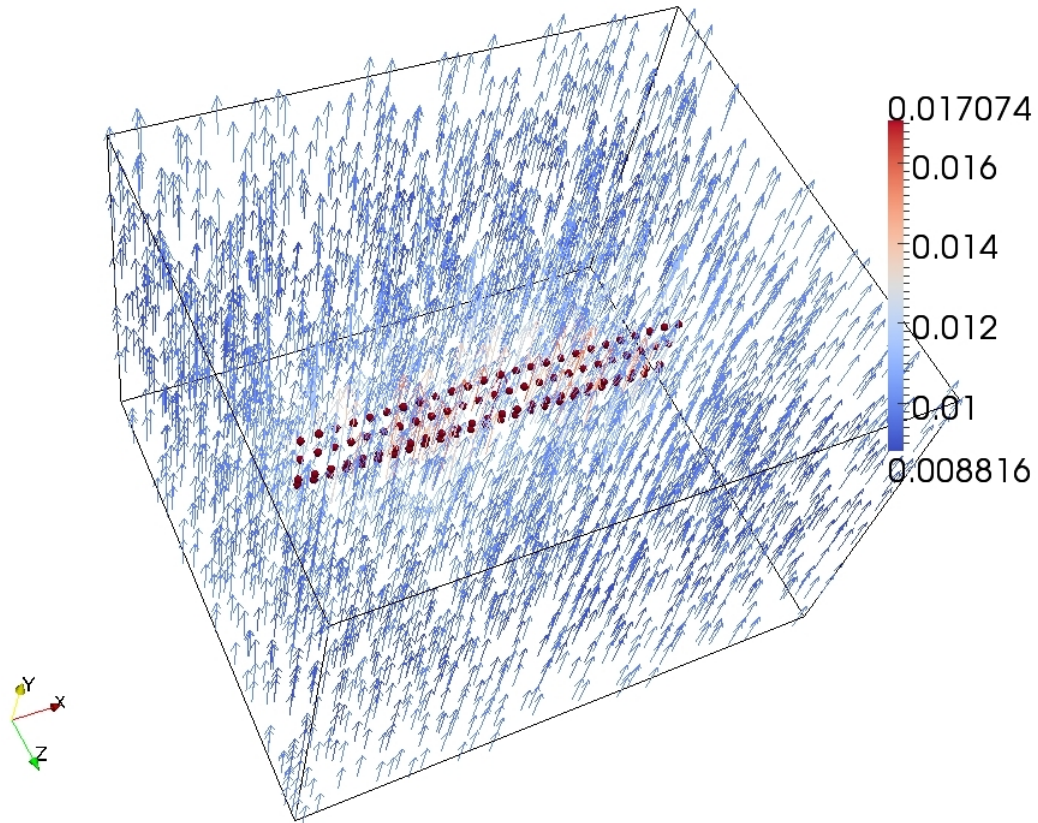


FIGURE 5.13 – Champ de vitesse en 3D avec les bulles. Vue de biais dans le cas d’une fonte en mouvement.

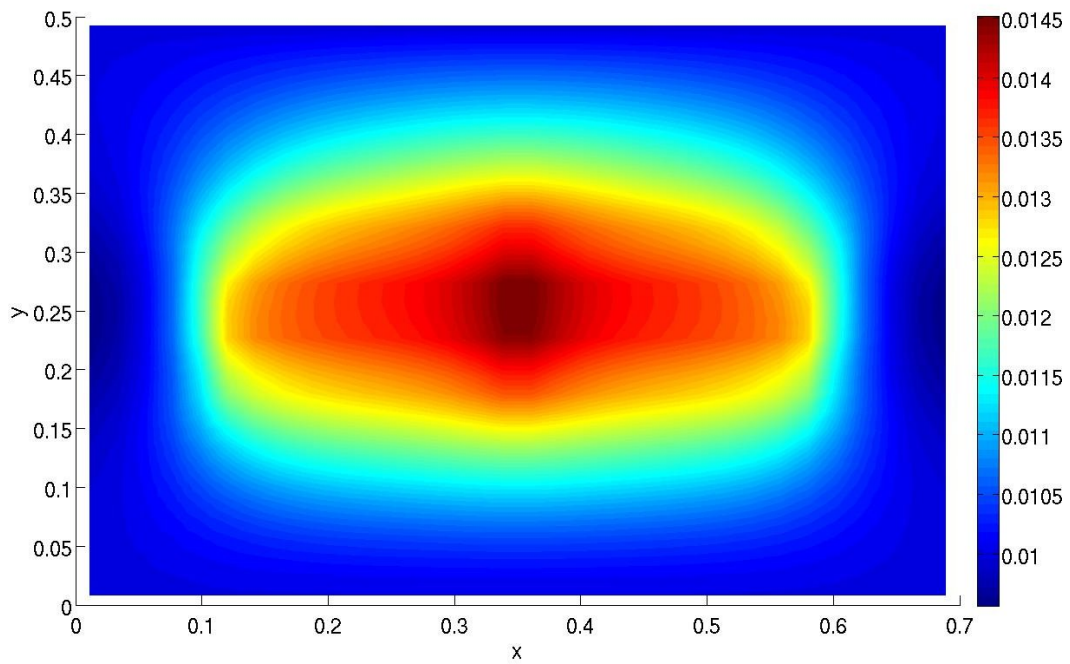


FIGURE 5.14 – Champ de vitesse selon \vec{y} dans le plan (x, y) en $z=18$ dans le cas d’une fonte en mouvement.

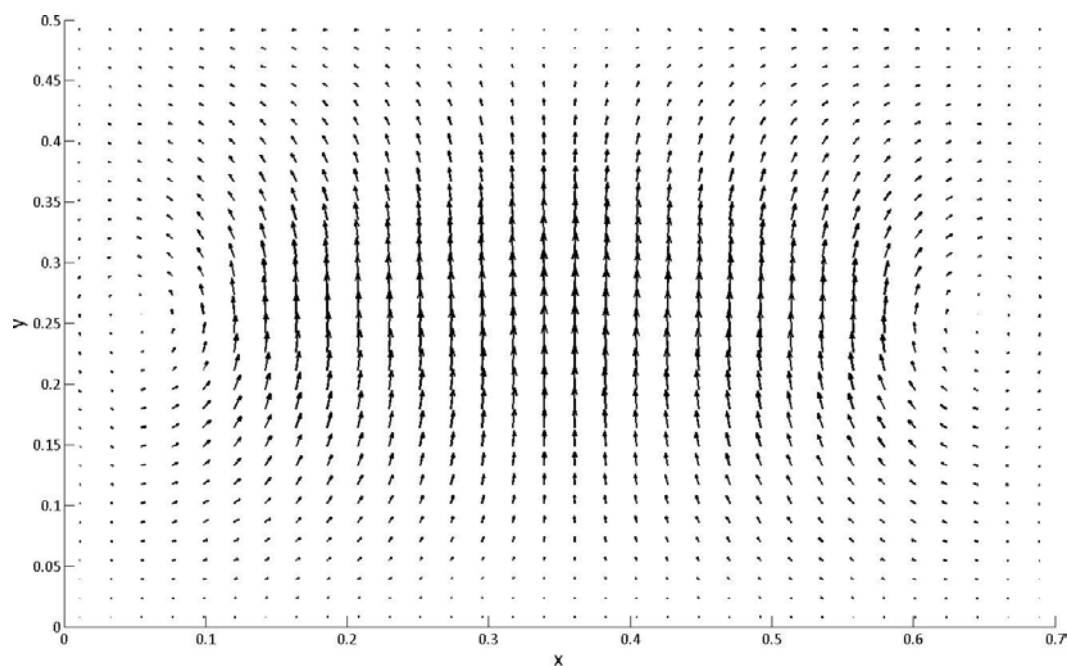


FIGURE 5.15 – Champ de vecteurs vitesses selon \vec{x} et \vec{y} auquel on a soustrait la vitesse de l'écoulement ($0,01 \vec{y}$ m/s) dans le plan (x,y) en $z=18$ dans le cas d'une fonte en mouvement.

De nombreuses perspectives sur les expériences de bullage sont envisageables : la taille de bulles à l'injection, ainsi que la distribution et la géométrie des bulleurs pourraient être modifiées. Cela permettrait d'anticiper numériquement les tendances de certaines évolutions de concentration, et d'étudier différentes configurations avant la mise en place des expériences. En effet, dans ce milieu très particulier qu'est le verre, il est paradoxalement plus aisé de faire appel à la simulation numérique qu'aux données expérimentales pour comprendre les différents mécanismes s'y déroulant.

Annexe A

Solution analytique du problème de diffusion avec une réaction réversible homogène

- On considère :
- × 1 réaction réversible $A \rightleftharpoons B$ du premier ordre
 - × dans un film stagnant en ***régime permanent***
 - × en $y = 0$: $C_A = C_{A0}$ et $C_B = C_{B0}$
 - × en $y = L$: surface solide inerte, ie barrière imperméable

$$\cdot R_A = k_{-1} C_B - k_{+1} C_A = k_{+1} \left(\frac{k_{-1}}{k_{+1}} C_B - C_A \right) = k_{+1} \left(\frac{C_B}{K_{eq}} - C_A \right) = -R_B$$

$$\cdot K_{eq} = k_{-1}/k_{+1}$$

$$\cdot \text{A l'équilibre, on a } R_A = R_B = 0 \text{ et } C_B = K_{eq} C_A.$$

Equations de conservation en régime permanent :

$$0 = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + R_A \quad (\text{A.1})$$

$$0 = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} + R_B = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} - R_A \quad (\text{A.2})$$

Conditions limites :

$$\begin{aligned} &\text{en } y = 0 : C_A = C_{A0} \text{ et } C_B = C_{B0} \\ &\text{en } y = L : \frac{\partial C_A}{\partial y} = \frac{\partial C_B}{\partial y} = 0 \end{aligned}$$

$$(\text{A.1}) + (\text{A.2}) : 0 = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \cancel{R_A} + D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} - \cancel{R_A} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2}$$

On intègre : $D_A \frac{\partial C_A}{\partial y} + a_1 + D_B \frac{\partial C_B}{\partial y} + a_2 = 0$, ie $D_A \frac{\partial C_A}{\partial y} + D_B \frac{\partial C_B}{\partial y} = a_3$

or, en $y = L$, $\frac{\partial C_A}{\partial y} = \frac{\partial C_B}{\partial y} = 0$, d'où : $a_3 = 0$

On a donc : $D_A \frac{\partial C_A}{\partial y} + D_B \frac{\partial C_B}{\partial y} = 0$, que l'on intègre : $D_A C_A + D_B C_B = a_4$

or, en $y = 0$, $C_A = C_{A0}$ et $C_B = C_{B0}$, d'où $a_4 = D_A C_{A0} + D_B C_{B0}$

On obtient finalement :

$$D_A C_A + D_B C_B = D_A C_{A0} + D_B C_{B0}, \text{ ie } D_A (C_A - C_{A0}) + D_B (C_B - C_{B0}) = 0$$

$$\text{ie, } \boxed{C_B = \frac{D_A}{D_B} (C_{A0} - C_A) + C_{B0}} \quad (\text{A.3})$$

$$\text{ou } \boxed{C_A = \frac{D_B}{D_A} (C_{B0} - C_B) + C_{A0}} \quad (\text{A.4})$$

On injecte (A.3) dans (A.1) :

$$\begin{aligned} 0 &= D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + R_A = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + k_{+1} \left(\frac{C_B}{K_{eq}} - C_A \right) \\ 0 &= D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + k_{+1} \left(\frac{D_A}{D_B K_{eq}} (C_{A0} - C_A) + \frac{C_{B0}}{K_{eq}} - C_A \right) \\ 0 &= D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + k_{-1} \frac{D_A}{D_B} C_{A0} + k_{-1} C_{B0} - C_A \left(k_{-1} \frac{D_A}{D_B} + k_{+1} \right) \end{aligned}$$

On pose : $\boxed{\eta = \frac{y}{L}}$ (ie $y = \eta L$), $\boxed{\theta_A = \frac{C_A}{C_{A0}}}$, (ie $C_A = C_{A0} \theta_A$), $\boxed{\theta_B = \frac{C_B}{K_{eq} C_{A0}}}$ (ie $C_B = K_{eq} C_{A0} \theta_B$)

L'équation précédente devient alors :

$$\begin{aligned} 0 &= D_A \frac{\partial^2 \theta_A}{\partial \eta^2} \frac{C_{A0}}{L^2} + k_{-1} \left[\frac{D_A}{D_B} C_{A0} + C_{B0} \right] - C_{A0} \theta_A \left[k_{-1} \frac{D_A}{D_B} + k_{+1} \right] \\ \text{ie } 0 &= \frac{\partial^2 \theta_A}{\partial \eta^2} + \frac{L^2 k_{-1}}{\cancel{D_A} \cancel{C_{A0}}} \frac{\cancel{D_A}}{D_B} \cancel{C_{A0}} + \frac{L^2 k_{-1}}{D_A C_{A0}} C_{B0} - \left[\frac{L^2 \cancel{C_{A0}}}{\cancel{D_A} \cancel{C_{A0}}} k_{-1} \frac{\cancel{D_A}}{D_B} + \frac{L^2 \cancel{C_{A0}}}{D_A \cancel{C_{A0}}} k_{+1} \right] \theta_A \\ 0 &= \frac{\partial^2 \theta_A}{\partial \eta^2} + \underbrace{\frac{k_{-1} L^2}{D_B}}_{\beta} + \underbrace{\frac{k_{+1} L^2}{D_A}}_{\alpha} \underbrace{\frac{C_{B0}}{C_{A0} K_{eq}}}_{\gamma} - \theta_A \left[\underbrace{\frac{k_{-1} L^2}{D_B}}_{\beta} + \underbrace{\frac{k_{+1} L^2}{D_A}}_{\alpha} \right] \\ 0 &= \frac{\partial^2 \theta_A}{\partial \eta^2} + \beta + \gamma \alpha - \theta_A (\alpha + \beta) \end{aligned}$$

d'où $\boxed{\frac{\partial^2 \theta_A}{\partial \eta^2} = \theta_A (\alpha + \beta) - (\gamma \alpha + \beta)}$ (A.5)

L'équation (A.5) peut s'écrire sous la forme :

$$\theta_A'' = (\alpha + \beta) \theta_A - (\gamma \alpha + \beta) \text{ ou } \underbrace{\theta_A'' - (\alpha + \beta) \theta_A}_{\omega^2} = -(\gamma \alpha + \beta), \text{ avec donc } \omega = \sqrt{\alpha + \beta}.$$

Equation homogène de (A.5) : $\theta_A'' - \omega^2 \theta_A = 0$

$$1 \times \theta_A'' + 0 \times \theta_A' - \omega^2 \theta_A = 0, \text{ or : } a r^2 + b r + c = 0 \rightarrow b^2 - 4 a c = 0 - 4 \times 1 \times (-\omega^2) = 4 \omega^2 = (2 \omega)^2 = \Delta$$

$$r_1 = \frac{b + \sqrt{\Delta}}{2 a} = \frac{0 + 2 \omega}{2} = +\omega \text{ et } r_2 = \frac{b - \sqrt{\Delta}}{2 a} = -\omega$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \theta_A &= A e^{r_1 \eta} + B e^{r_2 \eta} = A e^{\omega \eta} + B e^{-\omega \eta} \\ \text{or : } e^{+x} &= \cosh(x) + \sinh(x) \quad \text{et} \quad e^{-x} = \cosh(x) - \sinh(x) \\ \text{d'où } \theta_A &= A [\cosh(\omega \eta) + \sinh(\omega \eta)] + B [\cosh(\omega \eta) - \sinh(\omega \eta)] \\ \theta_A &= \cosh(\omega \eta) (A + B) + \sinh(\omega \eta) (A - B) \\ \boxed{\theta_A} &= C \cosh(\omega \eta) + D \sinh(\omega \eta) \end{aligned} \quad (A.6)$$

Solution particulière de (A.5) : $\theta_A'' - \omega^2 \theta_A = -(\alpha \gamma + \beta)$ ie $\theta_A'' - (\alpha + \beta) \theta_A = -(\alpha \gamma + \beta)$ en

$$y = L : \theta_A'' = 0, \quad \text{ie} \quad \boxed{\theta_A(\eta = 1) = \frac{\alpha \gamma + \beta}{\alpha + \beta}}$$

Solution générale : $\theta_A \text{ generale} = \theta_A \text{ homogene} + \theta_A \text{ solution particuliere}$

$$\boxed{\theta_A = \frac{\alpha \gamma + \beta}{\alpha + \beta} + C \cosh(\omega \eta) + D \sinh(\omega \eta)} \quad (\text{A.7})$$

Conditions limites :

$$\begin{aligned} \times \quad \theta_A(\eta = 0) &= \frac{C_{A0}}{C_{A0}} = 1 \quad \text{d'où} \quad \theta_A(\eta = 0) = 1 = \underbrace{\frac{\alpha \gamma + \beta}{\alpha + \beta}}_{=1} + C \underbrace{\cosh(0)}_{=1} + D \underbrace{\sinh(0)}_{=0} \\ \text{ie} \quad 1 &= \frac{\alpha \gamma + \beta}{\alpha + \beta} + C \quad \Rightarrow \quad \boxed{C = \frac{\alpha (1 - \gamma)}{\alpha + \beta}} \\ \times \quad \frac{\partial \theta_A}{\partial \eta}(\eta = 1) &= 0 \quad \text{d'où} \quad \frac{\partial \theta_A}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1} = 0 = \omega C \sinh(\omega) + \omega D \cosh(\omega) \\ \text{ie} \quad 0 &= \omega [C \sinh(\omega) + D \cosh(\omega)] \\ \text{ie} \quad 0 &= C \sinh(\omega) + D \cosh(\omega) \\ \text{ie} \quad 0 &= C \tanh(\omega) + D \\ \Rightarrow \quad \boxed{D = -C \tanh(\omega) = -\frac{\alpha (1 - \gamma)}{\alpha + \beta} \tanh(\omega)} \\ &\text{avec : } \omega = \sqrt{\alpha + \beta} \end{aligned}$$

d'où :

$$\boxed{\theta_A = \frac{\alpha \gamma + \beta}{\alpha + \beta} + \frac{\alpha (1 - \gamma)}{\alpha + \beta} [\cosh(\sqrt{\alpha + \beta} \eta) - \tanh(\sqrt{\alpha + \beta}) \sinh(\sqrt{\alpha + \beta} \eta)]} \quad (\text{A.8})$$

Même démarche pour l'espèce B : on injecte (A.4) dans (A.2).

$$\begin{aligned} 0 &= D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} - R_A = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} + k_{+1} \left(C_A - \frac{C_B}{K_{eq}} \right) \\ 0 &= D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} + k_{+1} C_{A0} + k_{+1} \frac{D_B}{D_A} (C_{B0} - C_B) - \frac{k_{+1} C_B}{K_{eq}} \end{aligned}$$

On pose également : $\boxed{\eta = \frac{y}{L}}$, $\boxed{\theta_A = \frac{C_A}{C_{A0}}}$, et $\boxed{\theta_B = \frac{C_B}{K_{eq} C_{A0}}}$. D'où :

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{D_B K_{eq} C_{A0}}{L^2} \frac{\partial^2 \theta_B}{\partial \eta^2} + k_{+1} C_{A0} + k_{+1} \frac{D_B}{D_A} C_{B0} - k_{+1} \frac{D_B}{D_A} C_{A0} K_{eq} \theta_B - \frac{k_{+1}}{K_{eq}} \cancel{K_{eq}} C_{A0} \theta_B \\ 0 &= \frac{\partial^2 \theta_B}{\partial \eta^2} + \frac{L^2 k_{+1} \cancel{C_{A0}}}{D_B K_{eq} \cancel{C_{A0}}} + \frac{L^2 k_{+1} \cancel{D_B} C_{B0}}{\cancel{D_B} K_{eq} C_{A0} D_A} - \frac{L^2 k_{+1} \cancel{D_B} \cancel{C_{A0}} \cancel{K_{eq}}}{\cancel{D_B} \cancel{C_{A0}} \cancel{K_{eq}} D_A} \theta_B - \frac{L^2 k_{+1} \cancel{C_{A0}}}{D_B K_{eq} \cancel{C_{A0}}} \theta_B \\ 0 &= \frac{\partial^2 \theta_B}{\partial \eta^2} + \underbrace{\frac{L^2 k_{-1}}{D_B}}_{\beta} + \underbrace{\frac{L^2 k_{+1}}{D_A}}_{\alpha} \underbrace{\frac{C_{B0}}{K_{eq} C_{A0}}}_{\gamma} - \underbrace{\frac{L^2 k_{+1}}{D_A}}_{\alpha} \theta_B - \underbrace{\frac{L^2 k_{-1}}{D_B}}_{\beta} \theta_B \\ 0 &= \frac{\partial^2 \theta_B}{\partial \eta^2} + \beta + \alpha \gamma - \theta_B (\alpha + \beta) \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{\partial^2 \theta_B}{\partial \eta^2} - (\alpha + \beta) \theta_B = -(\beta + \alpha \gamma)} \end{aligned}$$

→ même équation donc même type de solution :

$$\boxed{\theta_B = \frac{\alpha \gamma + \beta}{\alpha + \beta} + C' \cosh(\omega \eta) + D' \sinh(\omega \eta)}$$

Conditions limites :

$$\begin{aligned} \times \quad \theta_B(\eta = 0) &= \frac{C_{B0}}{K_{eq} C_{A0}} = \gamma = \frac{\alpha \gamma + \beta}{\alpha + \beta} + C' \\ &\implies \boxed{C' = \gamma - \frac{\alpha \gamma + \beta}{\alpha + \beta} = \frac{\cancel{\gamma\alpha} + \gamma\beta - \cancel{\gamma\alpha} - \beta}{\alpha + \beta} = -\frac{\beta(1-\gamma)}{\alpha + \beta}} \\ \times \quad \frac{\partial \theta_B}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1} &= 0 = \omega C' \sinh(\omega) + \omega D' \cosh(\omega) \\ &\text{ie } C' \tanh(\omega) + D' = 0 \\ &\implies \boxed{D' = \frac{\beta(1-\gamma)}{\alpha + \beta} \tanh(\omega)} \end{aligned}$$

d'où :

$$\boxed{\theta_B = \frac{\alpha \gamma + \beta}{\alpha + \beta} - \frac{\beta(1-\gamma)}{\alpha + \beta} \left[\cosh(\sqrt{\alpha + \beta} \eta) - \tanh(\sqrt{\alpha + \beta}) \sinh(\sqrt{\alpha + \beta} \eta) \right]} \quad (\text{A.9})$$

Si l'on s'intéresse aux profils pour une réaction très rapide, on suppose alors que $\alpha \rightarrow \infty$ et $\beta \rightarrow \infty$ avec le rapport β/α fixé. Nous avons :

$$\begin{aligned} \theta_A &= \frac{\alpha \gamma + \beta}{\alpha + \beta} + \frac{\alpha(1-\gamma)}{\alpha + \beta} \left[\cosh(\sqrt{\alpha + \beta} \eta) - \tanh(\sqrt{\alpha + \beta}) \sinh(\sqrt{\alpha + \beta} \eta) \right] \text{ or } \tanh(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 1 \\ \theta_A &= \frac{\gamma + \beta/\alpha}{1 + \beta/\alpha} + \frac{1-\gamma}{1 + \beta/\alpha} \left[\cosh(\sqrt{\alpha + \beta} \eta) - \sinh(\sqrt{\alpha + \beta} \eta) \right] \text{ or } \exp -x = \cosh(x) - \sinh(x) \\ &\boxed{\theta_A = \frac{\gamma + \beta/\alpha}{1 + \beta/\alpha} + \frac{1-\gamma}{1 + \beta/\alpha} \exp -\sqrt{\alpha + \beta} \eta} \end{aligned}$$

De la même manière pour l'espèce B :

$$\begin{aligned} \theta_B &= \frac{\alpha \gamma + \beta}{\alpha + \beta} - \frac{\beta(1-\gamma)}{\alpha + \beta} \left[\cosh(\sqrt{\alpha + \beta} \eta) - \tanh(\sqrt{\alpha + \beta}) \sinh(\sqrt{\alpha + \beta} \eta) \right] \text{ or } \tanh(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 1 \\ \theta_B &= \frac{\gamma + \beta/\alpha}{1 + \beta/\alpha} - \frac{\beta/\alpha(1-\gamma)}{1 + \beta/\alpha} \left[\cosh(\sqrt{\alpha + \beta} \eta) - \sinh(\sqrt{\alpha + \beta} \eta) \right] \text{ or } \exp -x = \cosh(x) - \sinh(x) \\ &\boxed{\theta_B = \frac{\gamma + \beta/\alpha}{1 + \beta/\alpha} + \frac{\beta/\alpha(1-\gamma)}{1 + \beta/\alpha} \exp -\sqrt{\alpha + \beta} \eta} \end{aligned}$$

Sur une grande partie du film, le terme exponentiel est négligeable et on a alors : $\theta_A \simeq \frac{\gamma + \beta/\alpha}{1 + \beta/\alpha} \simeq \theta_B$ D'autre part, on observe sur la figure A une couche limite massique, dont la largeur δ vérifie la relation suivante : $\frac{\delta}{L} \sim (\alpha + \beta)^{-1/2} = \frac{1}{\omega}$.

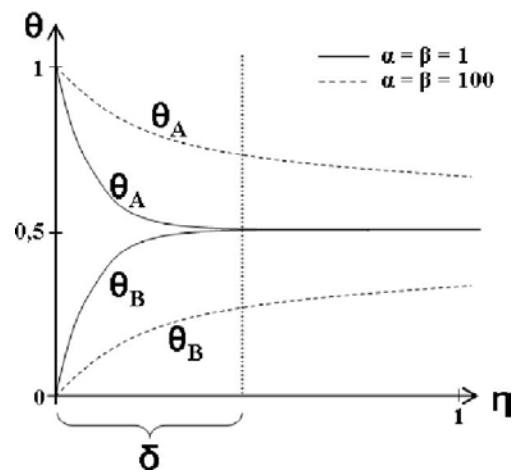


FIGURE A.1 – Evolutions des concentrations adimensionnées en fonction de la longueur adimensionnée pour différentes valeurs de α et de β

Annexe B

Solution Analytique du cas diffusion + réaction $A \rightleftharpoons B$ en régime stationnaire, avec une cinétique chimique finie

Nous nous intéressons maintenant au cas prenant en compte la diffusion massique et la réaction réversible à deux espèces suivante : $A \xrightleftharpoons[k^-]{k^+} B$, dans le cas d'une cinétique chimique finie et en régime stationnaire. Le schéma a) de la figure B.1 représente notre cas, correspondant à celui d'une bulle pure d'espèce A, qui diffuse dans le milieu environnant et réagit pour donner de manière réversible une espèce B. Nous ne pouvons cependant pas obtenir de solution analytique avec les conditions limites du schéma a), nous adoptons donc quatre conditions limites de type Dirichlet (comme indiqué sur la schéma b)) puis nous imposerons la concentration C_{B0} de telle sorte que l'on ait bien un flux de B nul en $y = 0$ ($\frac{\partial C_B}{\partial y} \Big|_{y=0} = 0$). On commence par écrire les équations de transport/réaction pour les deux espèces :

$$0 = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + (k^- C_B - k^+ C_A) \quad (\text{B.1})$$

$$0 = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} + (k^+ C_A - k^- C_B) \quad (\text{B.2})$$

On additionne les équations (B.1) et (B.2) :

$$0 = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2}$$

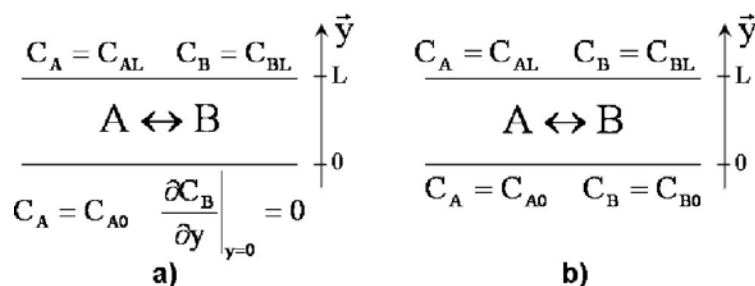


FIGURE B.1 – Schémas représentant le cas d'une bulle (a), et à droite le cas pour lequel on peut obtenir une solution analytique (b)

On intègre

- une première fois : $E = D_A \frac{\partial C_A}{\partial y} + D_B \frac{\partial C_B}{\partial y}$
- et une deuxième fois : $E y + F = D_A C_A + D_B C_B$.

Or au niveau des conditions limites nous avons :

- en $y = 0$: $C_A = C_{A0}$ et $C_B = C_{B0} \implies F = D_A C_{A0} + D_B C_{B0}$
- en $y = L$: $C_A = C_{AL}$ et $C_B = C_{BL} \implies E L + F = D_A C_{AL} + D_B C_{BL}$

ie
$$E = \frac{D_A}{L} (C_{AL} - C_{A0}) + \frac{D_B}{L} (C_{BL} - C_{B0})$$

On a donc :

$$C_B = \frac{E y + F - D_A C_A}{D_B} \quad (\text{B.3})$$

$$C_A = \frac{E y + F - D_B C_B}{D_A} \quad (\text{B.4})$$

On remplace (B.3) dans (B.1) :

$$0 = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + k^- \frac{E y + F - D_A C_A}{D_B} - k^+ C_A \quad (\text{B.5})$$

On remplace (B.4) dans (B.2) :

$$0 = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} + k^+ \frac{E y + F - D_B C_B}{D_A} - k^- C_B \quad (\text{B.6})$$

L'équation (B.5) devient :

$$0 = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} - C_A \left(k^+ + \frac{k^- D_A}{D_B} \right) + \frac{k^-}{D_B} (E y + F) \quad \text{ie } 0 = \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} - C_A \left(\frac{k^+}{D_A} + \frac{k^-}{D_B} \right) + \frac{k^- (E y + F)}{D_A D_B}$$

On adimensionne de la manière suivante : $\theta_A = C_A / C_{AL}$, $\theta_B = \frac{C_B}{K_{eq} C_{AL}}$, $K_{eq} = \frac{k^+}{k^-} = \frac{C_{BL}}{C_{AL}}$, $\eta = y / L$.

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{C_{AL}}{L^2} \frac{\partial^2 \theta_A}{\partial \eta^2} - C_{AL} \theta_A \left(\frac{k^+}{D_A} + \frac{k^-}{D_B} \right) + \frac{k^- (E L \eta + F)}{D_A D_B} \\ 0 &= \frac{\partial^2 \theta_A}{\partial \eta^2} - \theta_A \underbrace{\left(\frac{k^+ L^2}{D_A} + \frac{k^- L^2}{D_B} \right)}_{\omega^2} + \underbrace{\frac{k^- L^2 (E L \eta + F)}{D_A D_B C_{AL}}}_{f(\eta)} \\ &\implies \boxed{\theta_A'' - \omega^2 \theta_A = -f(\eta)} \end{aligned}$$

- equation sans second membre : $\theta_A'' - \omega^2 \theta_A = 0 \implies$ solution : $\theta_{A_{essm}} = G \cosh(\omega \eta) + H \sinh(\omega \eta)$
- solution particulière, telle que $\theta_{A_{sp}}'' = 0 \implies \theta_{A_{sp}} = \frac{f(\eta)}{\omega^2}$

$$\boxed{\theta_{A \text{ generale}} = \theta_{A \text{ essm}} + \theta_{A \text{ sp}} = G \cosh(\omega \eta) + H \sinh(\omega \eta) + \frac{f(\eta)}{\omega^2}} \quad (\text{B.7})$$

Conditions limites :

$$\begin{aligned}
\times \quad & \text{en } y = 0, \quad \text{ie } \eta = 0, \quad C_A = C_{A0}, \\
& \text{ie } \theta_A(\eta = 0) = \frac{C_{A0}}{C_{AL}} = G \underbrace{\cosh(0)}_{=1} + H \underbrace{\sinh(0)}_{=0} + \frac{L^2 k^- F}{D_A D_B C_{AL} \omega^2} \\
& \implies \boxed{G = \frac{C_{A0}}{C_{AL}} - \frac{L^2 k^- F}{D_A D_B C_{AL} \omega^2}} \\
\times \quad & \text{en } y = L, \quad \text{ie } \eta = 1, \quad C_A = C_{AL}, \\
& \text{ie } \theta_A = 1 = G \cosh(\omega) + H \sinh(\omega) + \frac{L^2 k^- (E L + F)}{D_A D_B C_{AL} \omega^2} \\
& \implies \boxed{H = \left[1 - G \cosh(\omega) - \frac{L^2 k^- (E L + F)}{D_A D_B C_{AL} \omega^2} \right] \frac{1}{\sinh(\omega)}}
\end{aligned}$$

Mais F et E sont fonction de C_{B0} que l'on ne connaît pas.

L'équation (B.6) devient :

$$\begin{aligned}
0 &= D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} - k^- C_B + k^+ \frac{E y + F - D_B C_B}{D_A} \\
&= D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} - C_B \left(k^- + \frac{k^+ D_B}{D_A} \right) + k^+ \frac{E y + F}{D_A} \\
0 &= \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} - C_B \left(\frac{k^-}{D_B} + \frac{k^+}{D_A} \right) + k^+ \frac{E y + F}{D_A D_B}
\end{aligned}$$

On adimensionne de la même manière : $\theta_B = \frac{C_B}{K_{eq} C_{AL}}$, $K_{eq} = \frac{k^+}{k^-} = \frac{C_{BL}}{C_{AL}}$, et $\eta = y/L$.

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{K_{eq} C_{AL}}{L^2} \frac{\partial^2 \theta_B}{\partial \eta^2} - K_{eq} C_{AL} \theta_B \left(\frac{k^+}{D_A} + \frac{k^-}{D_B} \right) + \frac{k^+ (E L \eta + F)}{D_A D_B} \\
0 &= \frac{\partial^2 \theta_B}{\partial \eta^2} - \frac{L^2 \cancel{K_{eq} C_{AL}} \theta_B}{\cancel{K_{eq} C_{AL}}} \left(\frac{k^+}{D_A} + \frac{k^-}{D_B} \right) + \frac{L^2 k^+ (E L \eta + F)}{K_{eq} C_{AL} D_A D_B} \\
0 &= \frac{\partial^2 \theta_B}{\partial \eta^2} - \theta_B \underbrace{\left(\frac{k^+ L^2}{D_A} + \frac{k^- L^2}{D_B} \right)}_{\omega^2} + \underbrace{\frac{k^- L^2 (E L \eta + F)}{D_A D_B C_{AL}}}_{f(\eta)} \\
&\implies \boxed{\theta_B'' - \omega^2 \theta_B = -f(\eta)}
\end{aligned}$$

De même que précédemment, θ_B est donc de la forme :

$$\boxed{\theta_B = I \cosh(\omega \eta) + J \sinh(\omega \eta) + \frac{f(\eta)}{\omega^2}}.$$

Conditions limites :

$$\begin{aligned}
\times \quad & \text{en } y = 0, \text{ ie } \eta = 0, \quad C_B = C_{B0}, \text{ ie } \theta_B(\eta = 0) = \frac{C_{B0}}{K_{eq} C_{AL}} = I + \frac{f(0)}{\omega^2} \\
& \implies \boxed{I = \frac{C_{B0}}{K_{eq} C_{AL}} - \frac{L^2 k^- F}{D_A D_B C_{AL} \omega^2}} \\
\times \quad & \text{en } y = L, \text{ ie } \eta = 1, \quad C_B = C_{BL} \text{ ie } \theta_B = \frac{C_{BL}}{K_{eq} C_{AL}} = 1 = I \cosh(\omega) + J \sinh(\omega) + \frac{f(1)}{\omega^2} \\
& \implies \boxed{J = \left[1 - I \cosh(\omega) - \frac{L^2 k^- (E L + F)}{D_A D_B C_{AL} \omega^2} \right] \frac{1}{\sinh(\omega)}}
\end{aligned}$$

Maintenant, il faut exprimer $\frac{\partial C_B}{\partial y} \Big|_{y=0}$ en fonction de C_{B0} pour déterminer C_{B0} tel que $\frac{\partial C_B}{\partial y} \Big|_{y=0} = 0$ ou $\frac{\partial \theta_B}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} = 0$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_B}{\partial \eta} &= I \omega \sinh(\omega \eta) + J \omega \cosh(\omega \eta) + \frac{k^- L^3 E}{D_A D_B C_{AL} \omega^2} \\ \left. \frac{\partial \theta_B}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} &= 0 = I \omega \underbrace{\sinh(0)}_{=0} + J \omega \underbrace{\cosh(0)}_{=1} + \frac{k^- L^3 E}{D_A D_B C_{AL} \omega^2} \\ &\Rightarrow \boxed{J \omega + \frac{k^- L^3 E}{D_A D_B C_{AL} \omega^2}} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Pour obtenir la solution exacte dans ce cas-ci sous Matlab, nous résolvons l'équation (B.8) de telle sorte que nous obtenons la valeur de C_{B0} nécessaire pour avoir un flux de B nul en $y = 0$, puis nous réinjectons cette valeur dans les solutions analytiques trouvées ci-dessus, dont les valeurs sont alors comparées aux valeurs trouvées par JADIM.

Annexe C

Solution Analytique du cas diffusion + réaction $A \rightleftharpoons B$ en régime stationnaire, avec une cinétique chimique infiniment rapide

Nous nous intéressons désormais au cas prenant en compte la diffusion massique et la réaction réversible à deux espèces suivante : $A \xrightleftharpoons[k^-]{k^+} B$, dans le cas d'une cinétique chimique infinie et en régime stationnaire. Le schéma C représente notre cas, correspondant à celui d'une bulle pure d'espèce A, qui diffuse dans le milieu environnant et réagit pour donner de manière réversible une espèce B. L'hypothèse de cinétique chimique infiniment rapide impose que l'égalité suivante : $K_{eq} = \frac{C_B}{C_A} = \frac{C_{B\infty}}{C_{A\infty}} = \frac{C_{BL}}{C_{AL}} = \frac{C_{B0}}{C_{A0}}$, doit être vérifiée en tout point du domaine. On ne peut donc plus garantir la condition de flux nul de l'espèce B à l'interface de la bulle. Pour obtenir les solutions analytiques décrivant les évolutions de concentrations, on commence par écrire les équations de transport/réaction pour les deux espèces :

$$0 = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + (k^- C_B - k^+ C_A) \quad (C.1)$$

$$0 = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} + (k^+ C_A - k^- C_B) \quad (C.2)$$

On additionne les équations (C.1) et (C.2) :

$$0 = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + D_B K_{eq} \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} (D_A + D_B K_{eq})$$

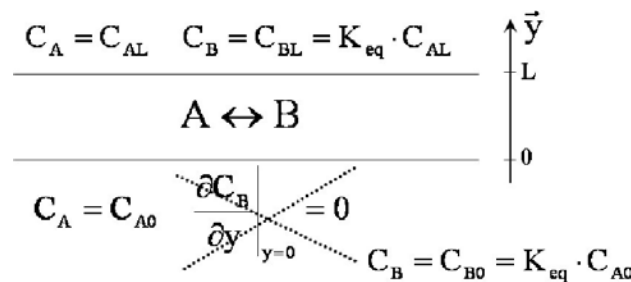


FIGURE C.1 – Schéma représentant le cas d'une bulle avec l'hypothèse de cinétique chimique infinie

On intègre

- une première fois : $E = (D_A + D_B K_{eq}) \frac{\partial C_A}{\partial y}$
- et une deuxième fois : $E y + F = (D_A + D_B K_{eq}) C_A$.

Or au niveau des conditions limites nous avons :

- en $y = 0$: $C_A = C_{A0} \implies F = (D_A + D_B K_{eq}) C_{A0}$
- en $y = L$: $C_A = C_{AL} \implies E L + F = (D_A + D_B K_{eq}) C_{AL}$

$$\text{ie } E = \frac{D_A + D_B K_{eq}}{L} (C_{AL} - C_{A0})$$

On a donc :

$$C_A(y) = \frac{C_{AL} - C_{A0}}{L} y + C_{A0} \quad (\text{C.3})$$

$$C_B(y) = K_{eq} C_A(y) = \frac{K_{eq} (C_{AL} - C_{A0})}{L} y + K_{eq} C_{A0} = \frac{C_{BL} - C_{B0}}{L} y + C_{B0} \quad (\text{C.4})$$

On pose alors : $\theta_A = C_A/C_{AL}$, $\theta_B = \frac{C_B}{K_{eq} C_{AL}}$, $\eta = y/L$, et $K_{eq} = k^+/k^-$.

L'équation (C.3) devient : $C_{AL} \theta_A = (C_{AL} - C_{A0}) \eta + C_{A0}$ ie $\theta_A = \left(1 - \frac{C_{A0}}{C_{AL}}\right) \eta + \frac{C_{A0}}{C_{AL}}$.

L'équation (C.4) devient : $K_{eq} C_{AL} \theta_B = (C_{BL} - C_{B0}) \eta + C_{B0}$ ie

$$\theta_B = \left(1 - \frac{C_{B0}}{C_{BL}}\right) \eta + \frac{C_{B0}}{C_{BL}} = \theta_A.$$

Annexe D

Solution Analytique du cas diffusion + réaction $A \rightleftharpoons B$ en régime instationnaire, avec une cinétique chimique infiniment rapide

Nous nous intéressons désormais au cas prenant en compte la diffusion massique et la réaction réversible à deux espèces suivante : $A \xrightleftharpoons[k^-]{k^+} B$, dans le cas d'une cinétique chimique infinie et en régime instationnaire. Le schéma D correspond au cas présent. De même que précédemment, l'hypothèse de cinétique chimique infiniment rapide impose que l'égalité suivante : $K_{eq} = \frac{C_B}{C_A} = \frac{C_{B\infty}}{C_{A\infty}} = \frac{C_{BL}}{C_{AL}} = \frac{C_{B0}}{C_{A0}}$, doit être vérifiée en tout point du domaine. On ne peut donc plus garantir la condition de flux nul de l'espèce B à l'interface de la bulle. Pour obtenir les solutions analytiques décrivant les évolutions de concentrations, on commence par écrire les équations de transport/réaction pour les deux espèces :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + (k^- C_B - k^+ C_A) = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + R_A \quad (D.1)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} + (k^+ C_A - k^- C_B) = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} - R_A \quad (D.2)$$

On peut donc exprimer R_A en fonction de C_B et réinjecter cette expression dans l'équation (D.1) :

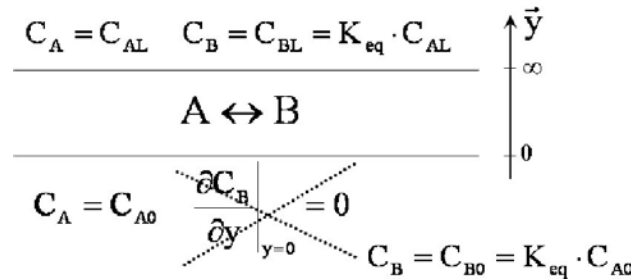


FIGURE D.1 – Schéma représentant le cas d'une bulle avec l'hypothèse de cinétique chimique infinie, en régime instationnaire

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \left(D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} - \frac{\partial C_B}{\partial t} \right) \\
 \text{ie} \quad & \frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\partial C_B}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} \\
 \text{or} \quad & C_B = K_{eq} C_A \text{ dans tout le domaine,} \\
 \text{d'ou} \quad & \frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\partial (K_{eq} C_A)}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + D_B \frac{\partial^2 (K_{eq} C_A)}{\partial y^2} \\
 \text{ie} \quad & \frac{\partial C_A}{\partial t} (1 + K_{eq}) = \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} (D_A + D_B K_{eq})
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{D_A + D_B K_{eq}}{1 + K_{eq}} \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} = D_A \left(\frac{1 + D K_{eq}}{1 + K_{eq}} \right) \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2}} \quad (D.3)$$

avec $D = D_B/D_A$. On pose : $\eta = \frac{y}{\sqrt{4 D_A t}}$

$$\begin{aligned}
 \times \quad & \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial C_A}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{\partial C_A}{\partial \eta} \frac{y}{\sqrt{4 D_A}} \left(-\frac{1}{2} t^{-3/2} \right) = -\frac{1}{2} \frac{\eta}{t} \frac{\partial C_A}{\partial \eta} \\
 \times \quad & \frac{\partial C_A}{\partial y} = \frac{\partial C_A}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial y} = \frac{\partial C_A}{\partial \eta} \frac{1}{\sqrt{4 D_A t}} \rightarrow \frac{\partial^2 C_A}{\partial^2 y} = \frac{\partial^2 C_A}{\partial^2 \eta} \frac{1}{4 D_A t}
 \end{aligned}$$

L'équation (D.3) devient donc :

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{2} \frac{\eta}{t} \frac{\partial C_A}{\partial \eta} = \cancel{D_A} \left(\frac{1+D K_{eq}}{1+K_{eq}} \right) \frac{1}{4 \cancel{D_A} t} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \eta^2} \\
 \Rightarrow \quad & \frac{\partial^2 C_A}{\partial \eta^2} = -\frac{1}{2} \eta \frac{1+K_{eq}}{1+D K_{eq}} \frac{\partial C_A}{\partial \eta} = -2\eta \underbrace{\frac{1+K_{eq}}{1+D K_{eq}}}_{\alpha} \frac{\partial C_A}{\partial \eta}
 \end{aligned}$$

Nous avons donc : $\boxed{\frac{\partial^2 C_A}{\partial \eta^2} + 2 \eta \alpha \frac{\partial C_A}{\partial \eta} = 0}$ ie $C_A'' + 2 \eta \alpha C_A' = 0$.

$\frac{C_A''}{C_A'} = -2 \eta \alpha$ d'où $\ln(C_A') = -\alpha \eta^2 + H$, ie $C_A' = G \exp -\alpha \eta^2$

d'où : $\boxed{C_A(\eta) = \int_0^\eta G \exp -\alpha x^2 dx + I}$.

Conditions limites :

- \times en $\eta = 0$, $C_A(\eta = 0) = C_{A0} = 0 + I \Rightarrow \boxed{I = C_{A0}}$
- \times lorsque $\eta \rightarrow \infty$, $\lim_{\eta \rightarrow \infty} C_A(\eta) = C_{A\infty} = \int_0^\infty G \exp -\alpha x^2 dx + C_{A0}$
on pose $u = \sqrt{\alpha} x$ $du = \sqrt{\alpha} dx$

On a alors : $C_{A\infty} = \int_0^\infty G \exp -u^2 \frac{du}{\sqrt{\alpha}} + C_{A0}$ sachant que $\int_0^\infty \exp -u^2 du = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$

ie $C_{A\infty} = \frac{G}{\sqrt{\alpha}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} + C_{A0}$ on obtient donc : $\boxed{G = (C_{A\infty} - C_{A0}) 2 \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}}$.

$$\begin{aligned}
\text{d'où : } C_A(\eta) &= \int_0^\eta G \exp -\alpha x^2 dx + I = (C_{A\infty} - C_{A0}) 2 \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_0^\eta \exp -\alpha x^2 dx + C_{A0} \\
&\text{en posant : } u = \sqrt{\alpha} x \text{ on obtient :} \\
C_A(\eta) &= (C_{A\infty} - C_{A0}) 2 \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_0^{\sqrt{\alpha} \eta} \exp -u^2 \frac{du}{\sqrt{\alpha}} + C_{A0} \\
C_A(\eta) &= (C_{A\infty} - C_{A0}) \underbrace{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{\alpha} \eta} \exp -u^2 du}_{\text{erf}(\sqrt{\alpha} \eta)} + C_{A0} \\
C_A(\eta) &= (C_{A\infty} - C_{A0}) \text{erf}(\sqrt{\alpha} \eta) + C_{A0} \\
&\Rightarrow \boxed{\frac{C_A(\eta) - C_{A0}}{C_{A\infty} - C_{A0}} = \text{erf}(\sqrt{\alpha} \eta)} \tag{D.4}
\end{aligned}$$

$$\tag{D.5}$$

et comme $C_B = K_{eq} C_A$ partout dans le domaine, on obtient à partir de l'équation (D.5) :

$$\frac{K_{eq}}{K_{eq}} \frac{C_A(\eta) - C_{A0}}{C_{A\infty} - C_{A0}} = \text{erf}(\sqrt{\alpha} \eta) \text{ ie } \frac{K_{eq} C_A(\eta) - K_{eq} C_{A0}}{K_{eq} C_{A\infty} - K_{eq} C_{A0}} = \text{erf}(\sqrt{\alpha} \eta) \tag{D.6}$$

$$\text{d'où : } \boxed{\frac{C_B(\eta) - C_{B0}}{C_{B\infty} - C_{B0}} = \text{erf}(\sqrt{\alpha} \eta)}$$

Calcul du flux de A :

$$\text{Conditions initiales en échelon : à } t = 0 \begin{cases} C_A = C_{A0} \text{ en } y = 0 \text{ ie en } \eta = 0 \\ C_A = C_{AL} \quad \forall y > 0 \text{ ie } \forall \eta > 0 \\ C_B = C_{BL} \quad \forall y > 0 \text{ ie } \forall \eta > 0 \end{cases}$$

$$\text{Conditions limites : } \begin{cases} \forall t \text{ en } y = 0 \quad C_A = C_{AL} \\ \forall t \text{ en } y = L \quad C_A = C_{A\infty} \\ \forall t \text{ en } y = L \quad C_B = C_{B\infty} \end{cases}$$

On impose normalement un flux nul en $y = 0$ pour l'espèce B, mais avec l'hypothèse de cinétique chimique infiniment rapide, l'épaisseur δ de la couche limite de diffusion tend vers zéro ($\delta \rightarrow 0$) et on a $\left. \frac{\partial C_B}{\partial y} \right|_{y=0} \neq 0$. On définit le flux r_0 tel que : $r_0 = -D_B \left. \frac{\partial C_B}{\partial y} \right|_{y=0}$, et d'après l'hypothèse de cinétique chimique infiniment rapide, on a : $K_{eq} = \frac{C_B}{C_A} = \frac{C_{B\infty}}{C_{A\infty}} = \frac{C_{B0}}{C_{A0}}$. Le flux sortant de la bulle (ϕ_A) est égale au flux de A sortant sans réagir additionné au flux de A

ayant réagi en B instantanément.

$$\begin{aligned}
 \phi_A &= \underbrace{r_0}_{\text{consommé}} \underbrace{-D_A \frac{\partial C_A}{\partial y} \Big|_{y=0}}_{\text{n'ayant pas réagi}} = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial y} \Big|_{y=0} - D_A \frac{\partial C_A}{\partial y} \Big|_{y=0} \\
 &= -D_B K_{eq} \frac{\partial C_A}{\partial y} \Big|_{y=0} - D_A \frac{\partial C_A}{\partial y} \Big|_{y=0} = -D_A (1 + D K_{eq}) \frac{\partial C_A}{\partial y} \Big|_{y=0}
 \end{aligned}$$

on rappelle que $D = D_B/D_A$. On pose $\eta = \frac{y}{\sqrt{4 D_A t}}$

$$\begin{aligned}
 \phi_A &= -D_A (1 + D K_{eq}) \frac{1}{\sqrt{4 D_A t}} \frac{\partial C_A}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} = -\frac{1 + D K_{eq}}{\sqrt{4 t}} \sqrt{D_A} G \exp 0 \\
 &= -(1 + D K_{eq}) \sqrt{\frac{D_A}{4 t}} (C_{A\infty} - C_{A0}) 2 \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \\
 &= (C_{A0} - C_{A\infty}) (1 + D K_{eq}) \sqrt{\frac{D_A}{\pi t} \frac{1 + K_{eq}}{1 + D K_{eq}}} \\
 &\implies \boxed{\phi_A = (C_{A0} - C_{A\infty}) \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \sqrt{(1 + D K_{eq}) (1 + K_{eq})}}
 \end{aligned}$$

Annexe E

Validation analytique concernant les cas de cinétique chimique finie et infinie avec $A \rightleftharpoons B$ en régime stationnaire

Nous cherchons à prouver qu'en prenant la solution analytique du cas de diffusion et réaction de type $A \rightleftharpoons B$ en régime stationnaire avec une cinétique chimique *finie*, nous pouvons obtenir la solution analytique de diffusion et réaction de type $A \rightleftharpoons B$ en régime stationnaire avec une cinétique chimique *infinie*, lorsque l'on fait tendre la cinétique chimique vers l'infini. $A \xrightleftharpoons[k^-]{k^+} B$

E.1 Concernant les profils de concentration.

Nous rappelons les expressions analytiques adimensionnées obtenues pour le cas de cinétique chimique finie :

$$\theta_A(\eta) = G \cosh(\omega \eta) + H \sinh(\omega \eta) + \frac{f(\eta)}{\omega^2} \quad (\text{E.1})$$

$$\begin{aligned} \text{avec : } f(\eta) &= \frac{L^2 k^- (E L \eta + F)}{D_A D_B C_{AL}} \\ G &= \frac{C_{A0}}{C_{AL}} - \frac{L^2 k^- F}{D_A D_B C_{AL} \omega^2} \\ H &= \left[1 - G \cosh(\omega) - \frac{L^2 k^- (E L + F)}{D_A D_B C_{AL} \omega^2} \right] \frac{1}{\sinh(\omega)} \\ E &= \frac{D_A}{L} (C_{AL} - C_{A0}) + \frac{D_B}{L} (C_{BL} - C_{B0}) \\ F &= D_A C_{A0} + D_B C_{B0} \\ \omega &= \sqrt{\frac{k^+ L^2}{D_A} + \frac{k^- L^2}{D_B}} \end{aligned}$$

et pour le cas de cinétique chimique infinie :

$$\theta_A = \left(1 - \frac{C_{A0}}{C_{AL}} \right) \eta + \frac{C_{A0}}{C_{AL}} \quad (\text{E.2})$$

Pour effectuer une comparaison valable, nous nous plaçons dans un cas comparable, notamment au niveau des conditions limites :

- en $y = 0$, on se place à l'équilibre chimique, donc : $C_A = C_{A0} = \frac{C_{B0}}{K_{eq}}$ et $C_B = C_{B0} = K_{eq} C_{A0}$
- en $y = L$, on se place à l'équilibre chimique, donc : $C_A = C_{AL} = \frac{C_{BL}}{K_{eq}}$ et $C_B = C_{BL} = K_{eq} C_{AL}$

On part de l'équation (E.1) et on suppose désormais que la cinétique chimique tend vers l'infini c'est-à-dire que $k^+ \rightarrow \infty$ et $k^- \rightarrow \infty$, donc que $\omega = \sqrt{\frac{k^+ L^2}{D_A} + \frac{k^- L^2}{D_B}} \rightarrow \infty$.

Rappel : $\cosh(z) = \frac{\exp z + \exp -z}{2}$ et $\sinh(z) = \frac{\exp z - \exp -z}{2}$.

L'équation (E.1) devient :

$$\begin{aligned}\theta_A &= G \frac{\exp \omega \eta + \exp -\omega \eta}{2} + H \frac{\exp \omega \eta + \exp -\omega \eta}{2} \frac{f(\eta)}{\omega^2} \\ \theta_A &= \frac{\exp \omega \eta}{2} \left[G + \left(1 - G \frac{\exp \omega + \exp -\omega}{2} - \frac{L^2 k^- (E L + F)}{D_A D_B C_{AL} \omega^2} \right) \frac{2}{\exp \omega + \exp -\omega} \right] + \frac{f(\eta)}{\omega^2} \\ \theta_A &= \frac{\exp \omega \eta}{2} \left[G + \frac{2}{\exp \omega} - G - \frac{L^2 k^- (E L + F)}{D_A D_B C_{AL} \omega^2} \frac{2}{\exp \omega} \right] + \frac{f(\eta)}{\omega^2} \\ \theta_A &= \exp \omega (\eta - 1) \left[1 - \frac{L^2 k^- (E L + F)}{D_A D_B C_{AL} \omega^2} \right] + \frac{f(\eta)}{\omega^2}\end{aligned}$$

or $0 < y < L$ ie $0 < \eta < 1$ donc $-1 < \eta - 1 < 0$ d'où : $\lim_{\omega \rightarrow \infty} \exp \omega (\eta - 1) = 0$.
On a alors :

$$\theta_A = \frac{f(\eta)}{\omega^2} = \frac{L^2 k^- (E L + F)}{D_A D_B C_{AL} \omega^2} \quad \text{avec} \quad \frac{\omega^2}{k^-} = \frac{k^+ L^2}{k^- D_A} + \frac{k^- L^2}{k^- D_B} = \frac{K_{eq} L^2}{D_A} + \frac{L^2}{D_B} = L^2 \left(\frac{K_{eq}}{D_A} + \frac{1}{D_B} \right)$$

$$\begin{aligned}\text{d'où } \theta_A &= \frac{L^2 (E L + F)}{D_A D_B C_{AL}} \frac{1}{L^2 \left(\frac{K_{eq}}{D_A} + \frac{1}{D_B} \right)} \\ &= \frac{[D_A (C_{AL} - C_{A0}) + D_B (C_{BL} - C_{B0})] \eta + D_A C_{A0} + D_B C_{B0}}{C_{AL} (K_{eq} D_B + D_A)} \\ \theta_A &= \frac{[D_A (C_{AL} - C_{A0}) + D_B K_{eq} (C_{AL} - C_{A0})] \eta + D_A C_{A0} + D_B K_{eq} C_{A0}}{C_{AL} (K_{eq} D_B + D_A)} \\ \theta_A &= \frac{(D_A + K_{eq} D_B) [(C_{AL} - C_{A0}) \eta + C_{A0}]}{C_{AL} (K_{eq} D_B + D_A)}\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{\theta_A = \left(1 - \frac{C_{A0}}{C_{AL}} \right) \eta + \frac{C_{A0}}{C_{AL}}} \quad (E.3)$$

Les profils de concentration du cas de cinétique chimique finie tend bien vers ceux du cas de cinétique chimique infinie lorsque l'on fait tendre la cinétique chimique vers l'infini.

E.2 Concernant le flux de l'espèce A en $y = 0$.

D'après l'article d'Olander [56], pour le cas de cinétique chimique infinie, l'expression du flux de A à l'interface s'exprime de la manière suivante :

$$\underbrace{J_A}_{\text{flux total de A}} = \underbrace{-D_A \frac{\partial C_A}{\partial y}}_{\text{flux de A diffusif}} \underbrace{-D_B \frac{\partial C_B}{\partial y}}_{\text{flux de A changé en B}}$$

$$J = -D_A \frac{C_{AL} - C_{A0}}{L} - D_B \frac{C_{BL} - C_{B0}}{L} = -D_A \frac{C_{AL} - C_{A0}}{L} - D_B K_{eq} \frac{C_{AL} - C_{A0}}{L}$$

$$J = \frac{D_A}{L} \left(1 + \frac{D_B}{D_A} K_{eq} \right) (C_{A0} - C_{AL})$$

On introduit alors le **Facteur d'accélération** E_A :

$$E_A = \frac{\phi_A|_0 \text{ avec réaction}}{\phi_A|_0 \text{ en diffusion pure}}$$

Dans le cas où les 4 conditions limites sont de type dirichlet, et en cinétique chimique infinie, on obtient l'expression du facteur d'accélération suivante :

$$E_A = \frac{-D_A \frac{\partial C_A}{\partial y}|_0 \text{ avec réaction}}{-D_A \frac{\partial C_A}{\partial y}|_0 \text{ en diffusion pure}} = \frac{\frac{D_A}{L} \left(1 + \frac{D_B}{D_A} K_{eq} \right) (C_{A0} - C_{AL})}{-D_A \frac{C_{AL} - C_{A0}}{L}}$$

$$\implies E_A = 1 + D K_{eq}$$

(E.4)

Annexe F

Adimensionnement des équations

Nous présentons ici les adimensionnements menés pour différents types de réaction.

F.1 Cas diffusion + réaction réversible $A \rightleftharpoons B$.

Espèce A. On part de l'équation de transport/réaction de l'espèce A en instationnaire :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} - (k^+ C_A - k^- C_B) \quad \text{avec :} \quad K_{eq} = \frac{k^+}{k^-} = \frac{C_{BL}}{C_{AL}} \quad (\text{F.1})$$

On adimensionne l'équation (F.1) de la manière suivante :

$$C_A^* = \frac{C_A}{C_{AL}}, \quad C_B^* = \frac{C_B}{K_{eq} C_{AL}}, \quad \eta = \frac{y}{L}, \quad t^* = \frac{D_A}{L^2} t$$

L'équation (F.1) devient donc :

$$\begin{aligned} C_{AL} \frac{D_A}{L^2} \frac{\partial C_A^*}{\partial t^*} &= D_A \frac{C_{AL}}{L^2} \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial \eta^2} - (k^+ C_{AL} C_A^* - k^- K_{eq} C_{AL} C_B^*) \\ \frac{\partial C_A^*}{\partial t^*} &= \frac{\cancel{D_A} \cancel{C_{AL}}}{\cancel{D_A} \cancel{C_{AL}}} \frac{\cancel{D_A} \cancel{C_{AL}}}{L^2} \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial \eta^2} - \frac{L^2 k^+ \cancel{C_{AL}} C_A^*}{D_A \cancel{C_{AL}}} + \frac{\overbrace{k^- K_{eq} \cancel{C_{AL}} C_B^*}^{k^+} L^2}{D_A \cancel{C_{AL}}} \\ \frac{\partial C_A^*}{\partial t^*} &= \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial \eta^2} - \underbrace{\frac{k^+ L^2}{D_A}}_{\alpha} (C_A^* - C_B^*) \implies \boxed{\frac{\partial C_A^*}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial \eta^2} - \alpha (C_A^* - C_B^*)} \end{aligned} \quad (\text{F.2})$$

Espèce B. On part également de l'équation de transport/réaction de l'espèce B en instationnaire :

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} + (k^+ C_A - k^- C_B) \quad (\text{F.3})$$

On adimensionne de la même manière que précédemment, et l'équation (F.3) devient donc :

$$\begin{aligned} K_{eq} C_{AL} \frac{D_A}{L^2} \frac{\partial C_B^*}{\partial t^*} &= D_B K_{eq} \frac{C_{AL}}{L^2} \frac{\partial^2 C_B^*}{\partial \eta^2} + (k^+ C_{AL} C_A^* - k^- K_{eq} C_{AL} C_B^*) \\ \frac{\partial C_B^*}{\partial t^*} &= \frac{\cancel{L^2} \cancel{D_B} \cancel{K_{eq}} \cancel{C_{AL}}}{\cancel{K_{eq}} \cancel{D_A} \cancel{L^2} \cancel{C_{AL}}} \frac{\partial^2 C_B^*}{\partial \eta^2} + \frac{L^2 k^+ \cancel{C_{AL}} C_A^*}{D_A \cancel{C_{AL}} K_{eq}} - \frac{k^- \cancel{K_{eq}} \cancel{C_{AL}} L^2 C_B^*}{\cancel{K_{eq}} \cancel{C_{AL}} D_A} \\ \frac{\partial C_B^*}{\partial t^*} &= \frac{D_B}{D_A} \frac{\partial^2 C_B^*}{\partial \eta^2} + \frac{k^+ L^2}{D_A} C_A^* - \frac{k^- L^2}{D_A} C_B^* = \frac{D_B}{D_A} \frac{\partial^2 C_B^*}{\partial \eta^2} + \frac{k^- L^2}{D_A} (C_A^* - C_B^*) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial C_B^*}{\partial t^*} = \underbrace{\frac{D_B}{D_A}}_{\beta} \frac{\partial^2 C_B^*}{\partial \eta^2} + \underbrace{\frac{k^- L^2}{D_B}}_{\beta} \underbrace{\frac{D_B}{D_A}}_{\beta} (C_A^* - C_B^*) \implies \boxed{\frac{\partial C_B^*}{\partial t^*} = D \frac{\partial^2 C_B^*}{\partial \eta^2} + \beta D (C_A^* - C_B^*)} \quad (\text{F.4})$$

Paramètres observés.

$$\left. \begin{aligned} K_{eq} &= k^+/k^- \\ D &= D_B/D_A \\ \alpha &= k^+ L^2/D_A \\ \beta &= k^- L^2/D_B \end{aligned} \right\} \omega = \sqrt{\frac{k^+ L^2}{D_A} + \frac{k^- L^2}{D_B}}$$

ω est le paramètre adimensionnel utilisé dans les graphiques et pour définir les différents calculs à mener.

F.2 Cas diffusion + réaction réversible 1/4 $A + B \rightleftharpoons C$.

Nous rappelons les équations de transport/réaction pour chaque espèce en présence ici, dans le cas d'une réaction de type : 1/4 $A + B \xrightleftharpoons[k^-]{k^+} C$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} - \frac{1}{4} (k^+ C_A^{1/4} C_B - k^- C_C) \quad (\text{F.5})$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} - (k^+ C_A^{1/4} C_B - k^- C_C) \quad (\text{F.6})$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = D_E \frac{\partial^2 C_C}{\partial y^2} + (k^+ C_A^{1/4} C_B - k^- C_C) \quad (\text{F.7})$$

$$\text{avec : } K_{eq} = \frac{k^+}{k^-} = \frac{C_{Ceq}}{C_{Beq} C_{Aeq}^{1/4}}$$

Adimensionnement appliqué :

$$\begin{aligned} C_A^* &= \frac{C_A}{C_{AL}} \quad , \quad \text{ie } C_A = C_{AL} C_A^* \\ C_B^* &= \frac{C_B}{C_{BL}} \quad , \quad \text{ie } C_B = C_{BL} C_B^* \\ C_C^* &= \frac{C_C}{K_{eq} C_{BL} C_{AL}^{1/4}} \quad , \quad \text{ie } C_C = K_{eq} C_{BL} C_{AL}^{1/4} C_C^* \\ \eta &= \frac{y}{L} \quad , \quad \text{ie } y = \eta L \\ t^* &= \frac{D_A}{L^2} t \quad , \quad \text{ie } t = \frac{L^2}{D_A} t^* \end{aligned}$$

Espèce A. L'équation (F.5) devient :

$$\begin{aligned}
 \frac{C_{AL} D_A}{L^2} \frac{\partial C_A^*}{\partial t^*} &= \frac{D_A C_{AL}}{L^2} \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial \eta^2} - \frac{1}{4} k^+ C_{AL}^{1/4} C_A^{*1/4} C_{BL} C_B^* + \frac{1}{4} \overbrace{k^- K_{eq}}^{k^+} C_{AL}^{1/4} C_{BL} C_C^* \\
 \frac{\partial C_A^*}{\partial t^*} &= \frac{\cancel{L^2}}{\cancel{D_A C_{AL}}} \frac{\cancel{D_A C_{AL}}}{\cancel{L^2}} \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial \eta^2} - \frac{L^2}{D_A C_{AL}} \frac{1}{4} k^+ C_{AL}^{1/4} C_{BL} (C_A^{*1/4} C_B^* - C_C^*) \\
 \frac{\partial C_A^*}{\partial t^*} &= \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial \eta^2} - \frac{1}{4} \underbrace{\frac{k^+ L^2 C_{BL}}{D_A C_{AL}^{3/4}}}_{\alpha'} (C_A^{*1/4} C_B^* - C_C^*) \\
 \Rightarrow \quad &\boxed{\frac{\partial C_A^*}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial \eta^2} - \frac{1}{4} \alpha' (C_A^{*1/4} C_B^* - C_C^*)} \quad (F.8)
 \end{aligned}$$

Espèce B. L'équation (F.6) devient :

$$\begin{aligned}
 \frac{C_{BL} D_A}{L^2} \frac{\partial C_B^*}{\partial t^*} &= \frac{D_B C_{BL}}{L^2} \frac{\partial^2 C_B^*}{\partial \eta^2} - k^+ C_{AL}^{1/4} C_A^{*1/4} C_{BL} C_B^* + \overbrace{k^- K_{eq}}^{k^+} C_{AL}^{1/4} C_{BL} C_C^* \\
 \frac{\partial C_B^*}{\partial t^*} &= \frac{\cancel{L^2}}{D_A \cancel{C_{BL}}} \frac{\cancel{D_B C_{BL}}}{\cancel{L^2}} \frac{\partial^2 C_B^*}{\partial \eta^2} - \frac{L^2}{D_A \cancel{C_{BL}}} k^+ C_{AL}^{1/4} \cancel{C_{BL}} (C_A^{*1/4} C_B^* - C_C^*) \\
 \frac{\partial C_B^*}{\partial t^*} &= \underbrace{\frac{D_B}{D_A}}_D \frac{\partial^2 C_B^*}{\partial \eta^2} - \underbrace{\frac{k^+ L^2 C_{AL}^{1/4}}{D_A}}_{\beta'} (C_A^{*1/4} C_B^* - C_C^*) \\
 \Rightarrow \quad &\boxed{\frac{\partial C_B^*}{\partial t^*} = D \frac{\partial^2 C_B^*}{\partial \eta^2} - \beta' (C_A^{*1/4} C_B^* - C_C^*)} \quad (F.9)
 \end{aligned}$$

Espèce C. L'équation (F.7) devient :

$$\begin{aligned}
 \frac{K_{eq} C_{AL}^{1/4} C_{BL} D_A}{L^2} \frac{\partial C_C^*}{\partial t^*} &= \frac{D_E K_{eq} C_{AL}^{1/4} C_{BL}}{L^2} \frac{\partial^2 C_C^*}{\partial \eta^2} - \overbrace{k^- K_{eq}}^{k^+} C_{AL}^{1/4} C_{BL} C_C^* \\
 &\quad + k^+ C_{BL} C_{AL}^{1/4} C_B^* C_A^{*1/4} \\
 \frac{\partial C_C^*}{\partial t^*} &= \frac{\cancel{L^2} D_E \cancel{K_{eq}} \cancel{C_{AL}^{1/4}} \cancel{C_{BL}}}{\cancel{K_{eq}} \cancel{C_{AL}^{1/4}} \cancel{C_{BL}} D_A \cancel{L^2}} \frac{\partial^2 C_C^*}{\partial \eta^2} \\
 &\quad - \frac{L^2 k^+ \cancel{C_{AL}^{1/4}} \cancel{C_{BL}}}{K_{eq} \cancel{C_{AL}^{1/4}} \cancel{C_{BL}} D_A} (C_C^* - C_B^* C_A^{*1/4}) \\
 \frac{\partial C_C^*}{\partial t^*} &= \underbrace{\frac{D_E}{D_A}}_D \frac{\partial^2 C_C^*}{\partial \eta^2} - \underbrace{\frac{k^- L^2}{D_A}}_{\gamma'} (C_C^* - C_A^{*1/4} C_B^*) \\
 \Rightarrow \quad &\boxed{\frac{\partial C_C^*}{\partial t^*} = D \frac{\partial^2 C_C^*}{\partial \eta^2} - \gamma' (C_C^* - C_A^{*1/4} C_B^*)} \quad (F.10)
 \end{aligned}$$

Paramètres observés.

$$\begin{cases} K_{eq} = k^+/k^- = C_{Ceq}/(C_{Aeq}^{1/4} C_{Beq}) \\ D = D_B/D_A = D_E/D_A \\ \alpha' = (k^+ C_{BL} L^2)/(D_A C_{AL}^{3/4}) \\ \beta' = (k^+ C_{AL}^{1/4} L^2)/D_A = (C_{AL}/C_{BL}) \times \alpha' \\ \gamma' = (k^- L^2)/D_A = C_{AL}^{3/4}/(C_{BL} K_{eq}) \times \alpha' \end{cases}$$

α' est le paramètre utilisé dans les graphiques du cas présent.

F.3 Cas diffusion + réaction réversible 1/2 $A + D \rightleftharpoons E$.

Nous rappelons les équations de transport/réaction pour chaque espèce en présence ici, dans le cas d'une réaction de type : $1/2 \quad A + D \xrightleftharpoons[k^-]{k^+} E$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} - \frac{1}{2} (k^+ C_A^{1/2} C_D - k^- C_E) \quad (F.11)$$

$$\frac{\partial C_D}{\partial t} = D_D \frac{\partial^2 C_D}{\partial y^2} - (k^+ C_A^{1/2} C_D - k^- C_E) \quad (F.12)$$

$$\frac{\partial C_E}{\partial t} = D_E \frac{\partial^2 C_E}{\partial y^2} + (k^+ C_A^{1/2} C_D - k^- C_E) \quad (F.13)$$

$$\text{avec : } K_{eq} = \frac{k^+}{k^-} = \frac{C_{Eeq}}{C_{Deq} C_{Aeq}^{1/2}}$$

Adimensionnement appliqué :

$$\begin{aligned} C_A^* &= \frac{C_A}{C_{AL}} \quad , \quad ie \quad C_A = C_{AL} C_A^* \\ C_D^* &= \frac{C_D}{C_{DL}} \quad , \quad ie \quad C_D = C_{DL} C_D^* \\ C_E^* &= \frac{C_E}{K_{eq} C_{DL} C_{AL}^{1/2}} \quad , \quad ie \quad C_E = K_{eq} C_{DL} C_{AL}^{1/2} C_E^* \\ \eta &= \frac{y}{L} \quad , \quad ie \quad y = \eta L \\ t^* &= \frac{D_A}{L^2} t \quad , \quad ie \quad t = \frac{L^2}{D_A} t^* \end{aligned}$$

Espèce A. L'équation (F.11) devient :

$$\begin{aligned} \frac{C_{AL} D_A}{L^2} \frac{\partial C_A^*}{\partial t^*} &= \frac{D_A C_{AL}}{L^2} \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial \eta^2} - \frac{1}{2} k^+ C_{AL}^{1/2} C_A^{*1/2} C_{DL} C_D^* + \frac{1}{2} \overbrace{k^- K_{eq}}^{k^+} C_{AL}^{1/2} C_{DL} C_E^* \\ \frac{\partial C_A^*}{\partial t^*} &= \frac{\cancel{D_A} \cancel{C_{AL}}}{\cancel{D_A} \cancel{C_{AL}}} \frac{\cancel{D_A} \cancel{C_{AL}}}{\cancel{L^2}} \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial \eta^2} - \frac{L^2}{D_A C_{AL}} \frac{1}{2} k^+ C_{AL}^{1/2} C_{DL} (C_A^{*1/2} C_D^* - C_E^*) \\ \frac{\partial C_A^*}{\partial t^*} &= \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial \eta^2} - \frac{1}{2} \underbrace{\frac{k^+ L^2 C_{DL}}{D_A C_{AL}^{1/2}}}_{\alpha'} (C_A^{*1/2} C_D^* - C_E^*) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial C_A^*}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial \eta^2} - \frac{1}{2} \alpha'' (C_A^{*1/2} C_D^* - C_E^*)} \quad (\text{F.14})$$

Espèce B. L'équation (F.12) devient :

$$\begin{aligned} \frac{C_{DL} D_A}{L^2} \frac{\partial C_D^*}{\partial t^*} &= \frac{D_D C_{DL}}{L^2} \frac{\partial^2 C_D^*}{\partial \eta^2} - k^+ C_{AL}^{1/2} C_A^{*1/2} C_{DL} C_D^* + \overbrace{k^- K_{eq}}^{k^+} C_{AL}^{1/2} C_{DL} C_E^* \\ \frac{\partial C_D^*}{\partial t^*} &= \frac{\cancel{L^2}}{D_A \cancel{C_{DL}}} \frac{D_D \cancel{C_{DL}}}{\cancel{L^2}} \frac{\partial^2 C_D^*}{\partial \eta^2} - \frac{L^2}{D_A \cancel{C_{DL}}} k^+ C_{AL}^{1/2} \cancel{C_{DL}} (C_A^{*1/2} C_D^* - C_E^*) \\ \frac{\partial C_D^*}{\partial t^*} &= \underbrace{\frac{D_D}{D_A}}_D \frac{\partial^2 C_D^*}{\partial \eta^2} - \underbrace{\frac{k^+ L^2 C_{AL}^{1/2}}{D_A}}_{\beta''} (C_A^{*1/2} C_D^* - C_E^*) \\ \Rightarrow \boxed{\frac{\partial C_D^*}{\partial t^*} = D \frac{\partial^2 C_D^*}{\partial \eta^2} - \beta'' (C_A^{*1/2} C_D^* - C_E^*)} &\quad (\text{F.15}) \end{aligned}$$

Espèce C. L'équation (F.13) devient :

$$\begin{aligned} \frac{K_{eq} C_{AL}^{1/2} C_{DL} D_A}{L^2} \frac{\partial C_E^*}{\partial t^*} &= \frac{D_E K_{eq} C_{AL}^{1/2} C_{DL}}{L^2} \frac{\partial^2 C_E^*}{\partial \eta^2} - \overbrace{k^- K_{eq}}^{k^+} C_{AL}^{1/2} C_{DL} C_E^* \\ &\quad + k^+ C_{DL} C_{AL}^{1/2} C_D^* C_A^{*1/2} \\ \frac{\partial C_E^*}{\partial t^*} &= \frac{\cancel{L^2} D_E \cancel{K_{eq}} \cancel{C_{AL}^{1/2}} \cancel{C_{DL}}}{\cancel{K_{eq}} \cancel{C_{AL}^{1/2}} \cancel{C_{DL}} D_A \cancel{L^2}} \frac{\partial^2 C_E^*}{\partial \eta^2} \\ &\quad - \frac{L^2 k^+ \cancel{C_{AL}^{1/2}} \cancel{C_{DL}}}{K_{eq} \cancel{C_{AL}^{1/2}} \cancel{C_{DL}} D_A} (C_E^* - C_D^* C_A^{*1/2}) \\ \frac{\partial C_E^*}{\partial t^*} &= \underbrace{\frac{D_E}{D_A}}_D \frac{\partial^2 C_E^*}{\partial \eta^2} - \underbrace{\frac{k^- L^2}{D_A}}_{\gamma''} (C_E^* - C_A^{*1/2} C_D^*) \\ \Rightarrow \boxed{\frac{\partial C_E^*}{\partial t^*} = D \frac{\partial^2 C_E^*}{\partial \eta^2} - \gamma'' (C_E^* - C_A^{*1/2} C_D^*)} &\quad (\text{F.16}) \end{aligned}$$

Paramètres observés.

$$\begin{cases} K_{eq} = k^+/k^- = C_{Eq}/(C_{Aeq}^{1/2} C_{Deq}) \\ D = D_D/D_A = D_E/D_A \\ \alpha'' = (k^+ C_{DL} L^2)/(D_A C_{AL}^{1/2}) \\ \beta'' = (k^+ C_{AL}^{1/2} L^2)/D_A = (C_{AL}/C_{DL}) \times \alpha'' \\ \gamma'' = (k^- L^2)/D_A = C_{AL}^{1/2}/(C_{DL} K_{eq}) \times \alpha'' \end{cases}$$

α'' est le paramètre utilisé dans les graphiques du cas présent.

Annexe G

Expressions des facteurs d'accélération dans les cas limites $A \rightarrow B$ et $A \leftarrow B$

G.1 Cas limite de diffusion + réaction irréversible $A \rightarrow B$.

Nous nous penchons sur le cas d'une réaction irréversible à 2 espèces de type : $A \xrightarrow{k^+} B$, qui est le comportement limite de la réaction réversible à 2 espèces $A \xrightleftharpoons[k^-]{k^+} B$, lorsque $K_{eq} = \frac{k^+}{k^-} \gg 1$, ce qui équivaut à privilégier très fortement la réaction dans le sens direct. Nous effectuons la même démarche que celle suivie en Annexe B page 165, et la configuration nous intéressant ici est explicitée sur les schémas de la figure G.1. Ecrivons tout d'abord les équations de transport/réaction :

$$0 = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} - k^+ C_A \quad (G.1)$$

$$0 = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} + k^+ C_A \quad (G.2)$$

On adimensionne l'équation (G.1) de la manière suivante : $\theta_A = C_A/C_{AL}$ et $\eta = y/L$. On obtient alors : $0 = \frac{D_A C_{AL}}{L^2} \frac{\partial^2 \theta_A}{\partial \eta^2} - k^+ C_{AL} \theta_A$, ie $0 = \frac{\partial^2 \theta_A}{\partial \eta^2} - \underbrace{\frac{k^+ C_{AL} L^2}{D_A C_{AL}}}_{\alpha^2} \theta_A$, ie $\theta_A'' - \alpha^2 \theta_A = 0$.

$$\Rightarrow \boxed{\theta_A(y) = G \cosh(\alpha \eta) + H \sinh(\alpha \eta)} \quad (G.3)$$

Conditions limites :

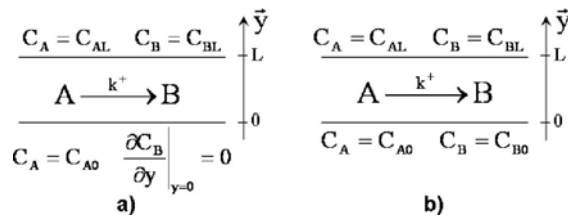


FIGURE G.1 – Schémas représentant le cas d'une bulle (a), et à droite le cas pour lequel on peut obtenir une solution analytique (b)

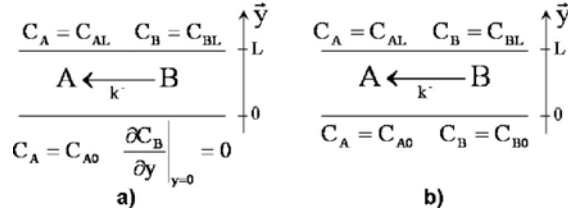


FIGURE G.2 – Schémas représentant le cas d'une bulle (a), et à droite le cas pour lequel on peut obtenir une solution analytique (b)

$$\times \quad \text{en } \eta = 0, \quad C_A = C_{A0}, \text{ ie } \theta_A(\eta = 0) = \frac{C_{A0}}{C_{AL}} = G \underbrace{\cosh(0)}_{=1} + H \underbrace{\sinh(0)}_{=0}$$

$$\Rightarrow \boxed{G = \frac{C_{A0}}{C_{AL}}}$$

$$\times \quad \text{en } \eta = 1, \quad C_A = C_{AL} \text{ ie } \theta_A(\eta = 1) = 1 = G \cosh(\alpha) + H \sinh(\alpha)$$

$$\Rightarrow \boxed{H = \frac{1 - G \cosh(\alpha)}{\sinh(\alpha)}}$$

Calculons désormais le facteur d'accélération :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_A}{\partial \eta} &= G \alpha \sinh(\alpha \eta) + H \alpha \cosh(\alpha \eta) \\ \frac{\partial \theta_A}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} &= G \alpha \times 0 + H \alpha \times 1 = \frac{1 - \frac{C_{A0}}{C_{AL}} \cosh \alpha}{\sinh \alpha} \alpha \\ E_A &= \frac{-D_A \frac{\partial \theta_A}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} \text{ avec réaction}}{-D_A \frac{\partial \theta_A}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} \text{ en diffusion pure}} = \frac{\cancel{-D_A} (1 - \frac{C_{A0}}{C_{AL}} \cosh \alpha) \alpha}{\cancel{-D_A} \sinh \alpha (1 - \frac{C_{A0}}{C_{AL}})} \\ \Rightarrow \boxed{E_A = \frac{(C_{AL} - C_{A0} \cosh(\alpha)) \alpha}{(C_{AL} - C_{A0}) \sinh(\alpha)}} \end{aligned} \quad (G.4)$$

G.2 Cas limite de diffusion + réaction irréversible $A \leftarrow B$.

Nous nous penchons sur le cas d'une réaction irréversible à 2 espèces de type : $A \xleftarrow[k^-]{k^+} B$, qui est le comportement limite de la réaction réversible à 2 espèces $A \xrightleftharpoons[k^-]{k^+} B$, lorsque $K_{eq} = \frac{k^+}{k^-} \ll 1$, ce qui équivaut à privilégier très fortement la réaction dans le sens indirect. Nous effectuons la même démarche que celle suivie en Annexe B page 165, et la configuration nous intéressant ici est explicitée sur les schémas de la figure G.2. Ecrivons tout d'abord les équations de transport/réaction :

$$0 = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + k^- C_B \quad (G.5)$$

$$0 = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} - k^- C_B \quad (G.6)$$

On additionne les équations (G.5) et (G.6), ce qui nous donne :

$$0 = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} \text{ On intègre une première fois : } E = D_A \frac{\partial C_A}{\partial y} + D_B \frac{\partial C_B}{\partial y}, \text{ puis une seconde fois : } E y + F = D_A C_A + D_B C_B$$

Or nous avons comme conditions limites en :

$$\begin{aligned}
 & - \text{ en } y = 0 : C_A = C_{A0} \text{ et } C_B = C_{B0} \implies \boxed{F = D_A C_{A0} + D_B C_{B0}} \\
 & - \text{ en } y = L : C_A = C_{AL} \text{ et } C_B = C_{BL} \implies \boxed{E L + F = D_A C_{AL} + D_B C_{BL}} \\
 & \text{ ie } \boxed{E = \frac{D_A}{L} (C_{AL} - C_{A0}) + \frac{D_B}{L} (C_{BL} - C_{B0})}
 \end{aligned}$$

On a donc :

$$C_B = \frac{E y + F - D_A C_A}{D_B} \quad (\text{G.7})$$

Espèce A. On remplace (G.7) dans (G.5) :

$$0 = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + k^- \frac{E y + F - D_A C_A}{D_B} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} - \frac{k^- D_A}{D_B} C_A + k^- \frac{E y + F}{D_B}$$

On adimensionne de la manière suivante : $\theta_A = C_A/C_{AL}$ et $\eta = y/L$. On obtient alors :

$$\begin{aligned}
 0 &= \frac{D_A C_{AL}}{L^2} \frac{\partial^2 \theta_A}{\partial \eta^2} - \frac{k^- D_A}{D_B} C_{AL} \theta_A + k^- \frac{E \eta L + F}{D_B} \\
 0 &= \frac{\partial^2 \theta_A}{\partial \eta^2} - \frac{k^- \cancel{D_A}}{D_B} \frac{L^2}{\cancel{D_A} \cancel{C_{AL}}} \cancel{C_{AL}} \theta_A + k^- \frac{E \eta L + F}{D_B} \frac{L^2}{D_A C_{AL}} \\
 0 &= \frac{\partial^2 \theta_A}{\partial \eta^2} - \underbrace{\frac{k^- L^2}{D_B}}_{\gamma^2} \theta_A + \frac{k^- L^2 (E \eta L + F)}{D_B D_A C_{AL}}
 \end{aligned}$$

$$\boxed{\frac{\partial^2 \theta_A}{\partial \eta^2} - \gamma^2 \theta_A = - \underbrace{\frac{k^- L^2 (E \eta L + F)}{D_B D_A C_{AL}}}_{f(\eta)}} \text{ ie } \boxed{\theta_A'' - \gamma^2 \theta_A = -f(\eta)} \quad (\text{G.8})$$

$$\implies \boxed{\theta_A(\eta) = G \cosh(\gamma \eta) + H \sinh(\gamma \eta) + \frac{f(\eta)}{\gamma^2}} \quad (\text{G.9})$$

Conditions limites :

$$\times \text{ en } \eta = 0, C_A = C_{A0}, \text{ ie } \theta_A(\eta = 0) = C_{A0}/C_{AL} = G \times 1 + H \times 0 + f(0)/\gamma^2$$

$$\frac{C_{A0}}{C_{AL}} = G + \frac{\cancel{k^-} \cancel{L^2} F}{D_A \cancel{D_B} C_{AL} \cancel{\gamma^2}} \implies \boxed{G = \frac{C_{A0}}{C_{AL}} - \frac{F}{D_A C_{AL}}}$$

$$\times \text{ en } \eta = 1, C_A = C_{AL} \text{ ie } \theta_A(\eta = 1) = 1 = G \cosh(\gamma) + H \sinh(\gamma) + f(1)/\gamma^2$$

$$1 = G \cosh(\gamma) + H \sinh(\gamma) + \frac{E L + F}{D_A C_{AL}}$$

$$\implies \boxed{H = \left[1 - G \cosh(\gamma) - \frac{E L + F}{D_A C_{AL}} \right] \frac{1}{\sinh(\gamma)}}$$

Espèce B. On adimensionne l'équation (G.6) de la manière suivante : $\theta_B = C_B/C_{BL}$ et $\eta = y/L$.

On obtient alors :

$$0 = \frac{D_B C_{BL}}{L^2} \frac{\partial^2 \theta_B}{\partial \eta^2} - k^- C_{BL} \theta_B$$

$$0 = \frac{\partial^2 \theta_B}{\partial \eta^2} - \frac{k^- \cancel{C_{BL}} L^2}{D_B \cancel{C_{BL}}} \theta_B$$

$$\boxed{\frac{\partial^2 \theta_B}{\partial \eta^2} - \underbrace{\frac{k^- L^2}{D_B}}_{\gamma^2} \theta_B = 0} \text{ ie } \boxed{\theta_B - \gamma^2 \theta_B = 0} \quad (\text{G.10})$$

$$\implies \boxed{\theta_B(\eta) = G' \cosh(\gamma \eta) + H' \sinh(\gamma \eta)} \quad (\text{G.11})$$

Conditions limites :

$$\times \text{ en } \eta = 0, C_B = C_{B0} \text{ ie } \theta_B(\eta = 0) = C_{B0}/C_{BL} = G' \times 1 + H' \times 0 \implies \boxed{G' = \frac{C_{B0}}{C_{BL}}}$$

$$\times \text{ en } \eta = 1, C_B = C_{BL} \text{ ie } \theta_B(\eta = 1) = 1 = G' \cosh(\gamma) + H' \sinh(\gamma)$$

$$\implies \boxed{H' = \left[1 - G' \cosh(\gamma) \right] \frac{1}{\sinh(\gamma)}}$$

Nous cherchons maintenant la relation reliant C_{B0} à $\frac{\partial \theta_B}{\partial \eta}$ de manière à imposer la valeur de C_{B0}

de telle sorte que la condition limite $\frac{\partial \theta_B}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} = 0$ soit valide.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_B}{\partial \eta} &= G' \gamma \sinh(\gamma \eta) + H' \gamma \cosh(\gamma \eta) \\ \frac{\partial \theta_B}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} &= G' \gamma \times 0 + H' \gamma \times 1 = 0 \end{aligned} \quad (\text{G.12})$$

$$0 = \frac{1 - \frac{C_{B0}}{C_{BL}} \cosh \gamma}{\sinh \gamma} \gamma \quad (\text{G.13})$$

$$0 = 1 - \frac{C_{B0}}{C_{BL}} \cosh \gamma \quad (\text{G.14})$$

$$\boxed{C_{B0} = \frac{C_{BL}}{\cosh \gamma}} \quad (\text{G.15})$$

Facteur d'accélération E_A . Calculons désormais le facteur d'accélération :

Nous avons $\theta_A = G \cosh(\gamma \eta) + H \sinh(\gamma \eta) + \frac{f(\eta)}{\gamma^2} = G \cosh(\gamma \eta) + H \sinh(\gamma \eta) + \frac{E \eta}{D_A C_{AL}} + \frac{F}{D_A C_{AL}}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_A}{\partial \eta} &= G \gamma \sinh(\gamma \eta) + H \gamma \cosh(\gamma \eta) + \frac{E}{D_A C_{AL}} \\ \frac{\partial \theta_A}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} &= G \gamma \times 0 + H \gamma \times 1 + \frac{E}{D_A C_{AL}} = H \gamma + \frac{E}{D_A C_{AL}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_A &= \frac{-D_A \frac{\partial \theta_A}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} \text{ avec réaction}}{-D_A \frac{\partial \theta_A}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} \text{ en diffusion pure}} = \frac{\cancel{D_A} (H \gamma + \frac{E}{D_A C_{AL}})}{\cancel{D_A} (1 - \frac{C_{A0}}{C_{AL}})} = \frac{C_{AL} H \gamma + \frac{E}{D_A}}{C_{AL} - C_{A0}} \\ &= \frac{D_A C_{AL} H \gamma + E}{(C_{AL} - C_{A0}) D_A} = \frac{\frac{D_A C_{AL} \gamma}{\sinh(\gamma)} (1 - G \cosh(\gamma) - \frac{E}{D_A C_{AL}}) + E}{(C_{AL} - C_{A0}) D_A} \\ &= \frac{\frac{D_A C_{AL} \gamma}{\sinh(\gamma)} (1 - (\frac{C_{A0}}{C_{AL}} - \frac{D_A C_{A0} + D_B C_{B0}}{D_A C_{AL}}) \cosh(\gamma) - \frac{E}{D_A C_{AL}}) + E}{(C_{AL} - C_{A0}) D_A} \quad (\text{G.16}) \\ &= \frac{\frac{D_A C_{AL} \gamma}{\sinh(\gamma)} (1 - \frac{\cancel{D_A C_{A0}} - \cancel{D_A C_{A0}} - D_B C_{B0}}{D_A C_{AL}} \cosh(\gamma) - \frac{E}{D_A C_{AL}}) + E}{(C_{AL} - C_{A0}) D_A} \\ &= \frac{\frac{\gamma}{\sinh(\gamma)} (D_A C_{AL} + D_B C_{B0} \cosh(\gamma) - E L + F) + E}{(C_{AL} - C_{A0}) D_A} \quad (\text{G.17}) \end{aligned}$$

$$\text{or} \quad E L = D_A (C_{AL} - C_{A0}) + D_B (C_{BL} - C_{B0}) \quad \text{et} \quad E L + F = D_A C_{AL} + D_B C_{BL}$$

$$\begin{aligned}
 \text{d'où } E_A &= \frac{\frac{\gamma}{\sinh(\gamma)} (\cancel{D_A C_{AL}} + D_B C_{B0} \cosh(\gamma) - \cancel{D_A C_{AL}} - D_B C_{BL}) + E L}{(C_{AL} - C_{A0}) D_A} \\
 &\quad = 0 \quad \text{cf (G.14)} \\
 &= \frac{\frac{\gamma D_B C_{BL}}{\sinh(\gamma)} \left(\frac{C_{B0}}{C_{BL}} \cosh(\gamma) - 1 \right) + E L}{(C_{AL} - C_{A0}) D_A} = \frac{E L}{(C_{AL} - C_{A0}) D_A} \\
 &= \frac{D_A (C_{AL} - C_{A0}) + D_B (C_{BL} - C_{B0})}{(C_{AL} - C_{A0}) D_A} = \frac{D_A (C_{AL} - C_{A0}) + D_B (C_{BL} - \frac{C_{BL}}{\cosh(\gamma)})}{(C_{AL} - C_{A0}) D_A} \\
 &= 1 + \frac{D_B (C_{BL} - \frac{C_{BL}}{\cosh(\gamma)})}{(C_{AL} - C_{A0}) D_A} = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{C_{BL} - \frac{C_{BL}}{\cosh(\gamma)}}{C_{AL} - C_{A0}} \\
 &\Rightarrow \boxed{E_A = 1 + C_{BL} \frac{D_B}{D_A} \frac{1 - \frac{1}{\cosh(\gamma)}}{C_{AL} - C_{A0}}} \tag{G.18}
 \end{aligned}$$

Annexe H

Paramètres caractéristiques du milieu verrier

Les simulations que nous avons menées avec le code JADIM ont été réalisées à partir des valeurs des différents paramètres physico-chimiques. Les valeurs de ces paramètres ont pour la plupart été obtenues expérimentalement, et suivent les lois empiriques présentées par la suite dans cette annexe.

Données initiales

Nous considérons un verre sodocalcique standard, à une température de 1400 °C, ayant une masse volumique de 2340 kg/m³. Les masses molaires du Fe₂O₃ et du SO₃ valent respectivement 159,7 g/mol et 80 g/mol. Le verre considéré comporte un pourcentage massique Cm_{Fe} = 0,1% en fer et un pourcentage massique Cm_{SO₃} = 0,35% en sulfate. Le pourcentage massique Cm_{Fe} nous permet de déterminer la concentration molaire en fer total :

$$C_{Fe} = \frac{2 C_{m_{Fe}} \rho_{verre}}{100 M_{Fe_2O_3}} = [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] \quad (H.1)$$

On définit le Rédox vitrage R^v comme le rapport de la concentration en Fe²⁺ sur la concentration en Fe³⁺ :

$$R^v = [Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] \quad (H.2)$$

et le Rédox du fer, comme le rapport de la concentration en Fe²⁺ sur la concentration en fer totale :

$$R^\infty = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}] + [Fe^{3+}]} = \frac{[Fe^{2+}]}{C_{Fe}} = \frac{R^v}{1 + R^v} \quad (H.3)$$

Lorsque l'on connaît la concentration en fer totale et le Rédox du fer, on peut en déduire les concentrations respectives du Fe²⁺ et du Fe³⁺ à l'équilibre, puisque :

$$[Fe^{2+}]_{eq} = R^\infty C_{Fe} \quad \text{et} \quad [Fe^{3+}]_{eq} = C_{Fe} - [Fe^{2+}]_{eq} \quad (H.4)$$

Le pourcentage massique Cm_{SO₃} nous permet de déterminer la concentration molaire en sulfate total :

$$C_S = \frac{C_{m_{SO_3}} \rho_{verre}}{100 M_{SO_3}} = [SO_2] + [SO_4^{2-}] \quad (H.5)$$

$$\left\{ \begin{array}{lcl} T & = & 1400 + 273,15 = 1673,15 \text{ K} \\ \rho_{\text{verre}} & = & 2340 \text{ kg/m}^3 \\ M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} & = & 3 * 16 + 2 * 55,85 = 159,7 \text{ g/mol} = 0,1597 \text{ kg/mol} \\ M_{\text{SO}_3} & = & 32 + 3 * 16 = 80 \text{ g/mol} = 0,08 \text{ kg/mol} \\ C_{m\text{Fe}} & = & 0,1 \% \\ C_{m\text{SO}_3} & = & 0,35 \% \\ R^v & = & 0,5 \\ R^\infty & = & 1/3 \\ C_{\text{Fe}} & \simeq & 29,30 \text{ mol/m}^3 \\ [\text{Fe}^{2+}]_{eq} & \simeq & 9,77 \text{ mol/m}^3 \\ [\text{Fe}^{3+}]_{eq} & \simeq & 19,54 \text{ mol/m}^3 \\ C_S & \simeq & 102,375 \text{ mol/m}^3 \end{array} \right.$$

Constantes d'équilibre

Les constantes d'équilibre de l'oxydation du fer $K_{eq \text{ Fe}}^*$ et du sulfate $K_{eq \text{ S}}^*$ ont été déterminées par les relations empiriques de Beerkens (cf [9]).

Constante d'équilibre du fer :

$$K_{eq \text{ Fe}}^* = A_1 \exp\left(\frac{B_1}{T}\right) = \frac{1}{K_{eq \text{ Fe}} L_{O_2}^{1/4}} \quad (\text{H.6})$$

avec : T en Kelvin, $R_g = 8,314$ S.I. la constante des Gaz Parfaits, $A_1 = 2,18 \cdot 10^4$ et $B_1 = -15270,8$ des constantes déterminées expérimentalement. On obtient alors la valeur suivante :

$$K_{eq \text{ Fe}}^* = 2,37 \quad , \text{ ie } \boxed{K_{eq \text{ Fe}} = 10,51}$$

L'évolution de $K_{eq \text{ Fe}}$ en fonction de la température est tracée sur la courbe a) de la figure H.1.1 .

$$\text{Or } K_{eq \text{ Fe}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{eq}}{[\text{Fe}^{2+}]_{eq} [\text{O}_2]_{eq}^{1/4}} \quad , \text{ d'où } [\text{O}_2]_{eq} = \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{eq}}{[\text{Fe}^{2+}]_{eq} K_{eq \text{ Fe}}} \right)^4 = 0,0013 \text{ mol/m}^3.$$

Constante d'équilibre du sulfate :

$$K_{eq \text{ S}}^* = A_2 \exp\left(\frac{B_2}{R_g T}\right) = \frac{1}{K_{eq \text{ S}} L_{O_2}^{1/2} L_{SO_2}} \quad (\text{H.7})$$

avec : T en Kelvin, $A_2 = 1,66 \cdot 10^{13}$ et $B_2 = -271200$ des constantes déterminées expérimentalement. On obtient alors la valeur suivante :

$$K_{eq \text{ S}}^* = 5,664 \cdot 10^4 \quad , \text{ ie } \boxed{K_{eq \text{ S}} = 154,99}$$

L'évolution de $K_{eq \text{ S}}$ en fonction de la température est tracée sur la courbe b) de la figure H.1.1 .

$$\begin{aligned} \text{Or } K_{eq \text{ S}} &= \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_{eq}}{[\text{SO}_2]_{eq} [\text{O}_2]_{eq}^{1/2}} \quad , \text{ d'où } [\text{SO}_2]_{eq} = \frac{C_S}{1 + K_{eq \text{ S}} [\text{O}_2]_{eq}^{1/2}} = 15,48 \text{ mol/m}^3 \\ &\text{et } [\text{SO}_4^{2-}]_{eq} = C_S - [\text{SO}_2]_{eq} = 86,89 \text{ mol/m}^3 \end{aligned}$$

$$\left\{ \begin{array}{lcl} T & = & 1400 + 273,15 = 1673,15 \text{ K} \\ [O_2]_{eq} & \simeq & 0,0013 \text{ mol/m}^3 \\ [SO_2]_{eq} & \simeq & 15,48 \text{ mol/m}^3 \\ [SO_4^{2-}]_{eq} & \simeq & 86,89 \text{ mol/m}^3 \end{array} \right.$$

Propriétés physico-chimiques

Les solubilités sont obtenues grâce à la relation :

$$L_j = A_j \exp\left(\frac{B_j}{T}\right) \quad (\text{H.8})$$

avec T en Kelvin et :

Constituant j	A_j	B_j	L_j à 1673 K
Oxygène	$1,37 \cdot 10^{-4}$	-6633	$2,600 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$
Sulfate	$6,44 \cdot 10^{-7}$	7860	$7,065 \cdot 10^{-9} \text{ mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$
Eau	0,68	-613	$0,4714 \text{ mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$
CO ₂	$5,6 \cdot 10^{-7}$	3120	$3,614 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$
N ₂	$1,1 \cdot 10^{-5}$	-6633	$2,088 \cdot 10^{-7} \text{ mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$

Les évolutions des L_{O_2} et L_{SO_2} en fonction de la température sont tracées respectivement sur les courbes c) et d) de la figure H.1.1 .

Les coefficients de diffusion massique de l'oxygène, du fer et du sulfate sont donnés par :

$$D_i = A_i \exp\left(\frac{B_i}{T}\right) \quad (\text{H.9})$$

avec T en Kelvin et :

Constituant i	A_i	B_i	D_i à 1673 K
Oxygène	$1,15 \cdot 10^{-5}$	-17265	$5,091 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
Sulfate	$4,45 \cdot 10^{-7}$	-15360	$4,486 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
Fer	$1,07 \cdot 10^{-3}$	-26200	$1,693 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
Eau	$1,2 \cdot 10^{-5}$	-18320	$2,108 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
CO ₂	$1,92 \cdot 10^{-5}$	-21516	$4,994 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
N ₂	$4,3 \cdot 10^{-5}$	-19364	$4,048 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

Les évolutions des D_{O_2} , D_{SO_2} et D_{Fe} en fonction de la température sont tracées respectivement sur les courbes a), b) et c) de la figure H.2.2 .

Enfin, la viscosité est déterminée par la relation :

$$\mu_{verre} = A_3 \exp\left(\frac{B_3}{T - 539}\right) \quad (\text{H.10})$$

avec : T en Kelvin, $A_3 = 1,95 \cdot 10^{-3}$ et $B_3 = 9855$ des constantes déterminées expérimentalement. On obtient alors la valeur suivante : $\mu_{verre} = 11,581 \text{ Pa.s}$. L'évolution de μ_{verre} en fonction de la température est tracée sur la courbe d) de la figure H.2.2 .

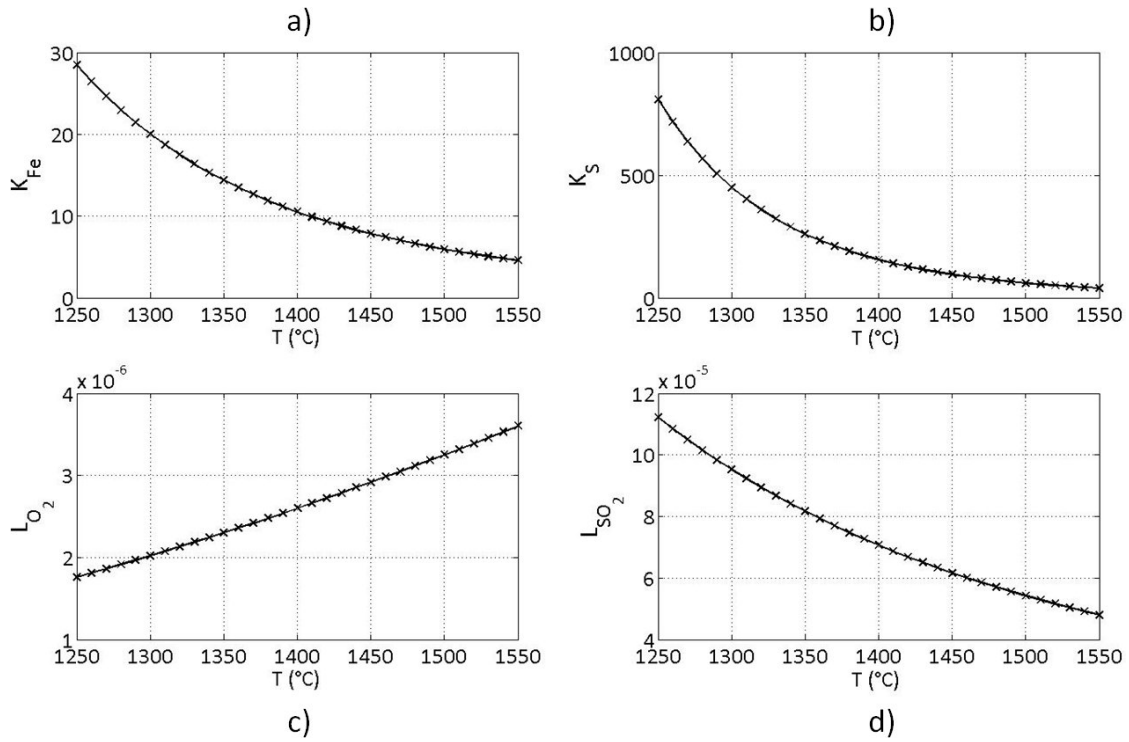


FIGURE H.1 – Evolutions en fonction de la température en $^{\circ}\text{C}$ des paramètres suivants : a) $K_{eq\ Fe}$: constante d'équilibre de la réaction d'oxydoréduction du fer ; b) $K_{eq\ S}$: constante d'équilibre de la réaction d'oxydoréduction du sulfate ; c) L_{O_2} : solubilité de l'oxygène ; d) L_{SO_2} : solubilité du sulfate.

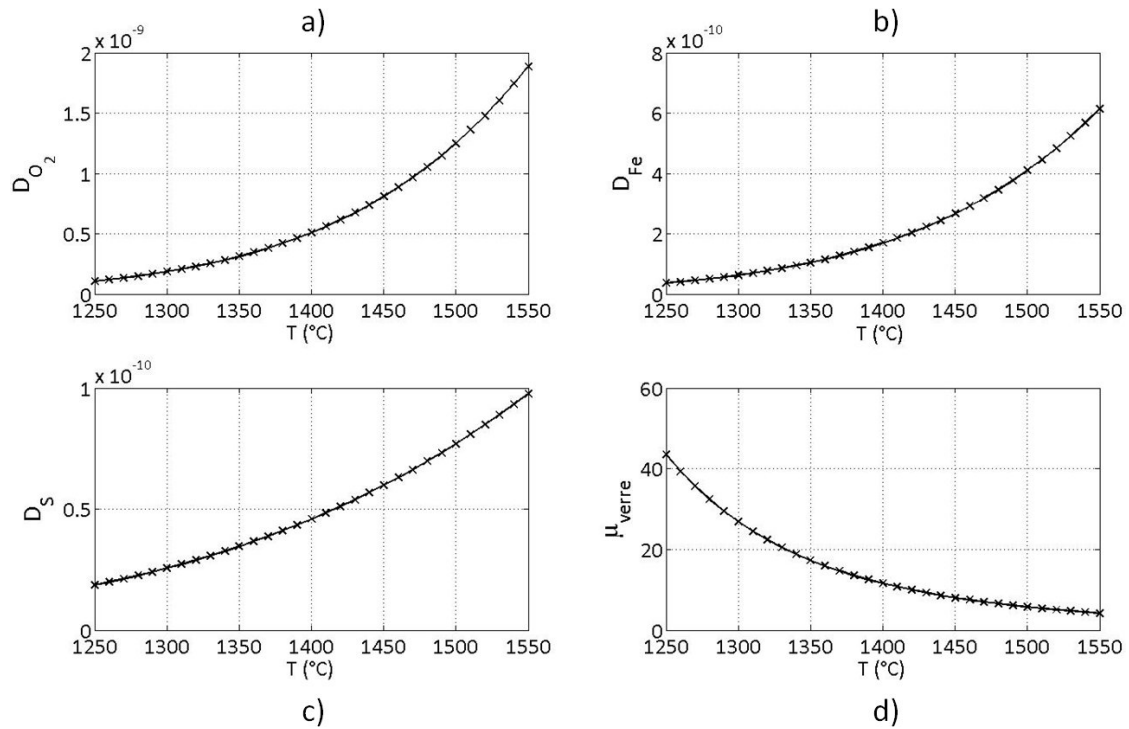


FIGURE H.2 – Evolutions en fonction de la température en $^{\circ}\text{C}$ des paramètres suivants : a) D_{O_2} : coefficient de diffusion massique de l'oxygène ; b) D_{Fe} : coefficient de diffusion massique du fer ; c) D_S : coefficient de diffusion massique du sulfate ; d) μ : viscosité dynamique du verre (Pa.s)

Annexe I

Modèle de comportement en supposant $D_{Fe} = 0$

Modélisation de comportement du cas diffusion + réaction du fer en supposant $D_{Fe} = 0$.

Réaction du fer dans la fonte verrière : $1/4 O_2 + FeO \rightleftharpoons 1/2 Fe_2O_3$, que l'on écrit de manière simplifiée : $1/4 O_2 + Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} (+ 1/2 O^{2-})$

Hypothèses :

- Phénomènes de diffusion et de réaction du fer uniquement
- La quantité totale de fer (C_{Fe}) se conserve dans le domaine, d'où $C_{Fe} = C_{Fe^{2+}} + C_{Fe^{3+}}$ en tout point du domaine
- La réaction est instantanée, c'est-à-dire qu'en tout point du domaine nous avons :

$$K_{eq} = \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}} C_{O_2}^{1/4}}$$

- Le fer ne diffuse pas, quelle que soit sa forme : $D_{Fe} = 0$

L'équation de transport/réaction s'écrit dans un premier temps de la manière suivante :

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = D_{O_2} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} + R_{O_2} \quad (I.1)$$

or pour une réaction instantanée, on a : $R_{O_2} = -\frac{1}{4} \frac{\partial C_{Fe^{3+}}}{\partial t}$. Comme la définition de la constante d'équilibre est valable partout dans le domaine, nous en déduisons l'expression suivante de la concentration de Fe^{3+} :

$$C_{Fe^{3+}} = K_{eq} C_{Fe^{2+}} C_{O_2}^{1/4} = K_{eq} C_{O_2}^{1/4} (C_{Fe} - C_{Fe^{3+}}) = K_{eq} C_{O_2}^{1/4} C_{Fe} - K_{eq} C_{O_2}^{1/4} C_{Fe^{3+}}$$

$$\text{ie } C_{Fe^{3+}} (1 + K_{eq} C_{O_2}^{1/4}) = K_{eq} C_{O_2}^{1/4} C_{Fe}$$

On pose $K_{eq Fe} = \frac{1}{K_{eq}} = \frac{C_{Fe^{2+}} C_{O_2}^{1/4}}{C_{Fe^{3+}}}$, et on obtient alors :

$$C_{Fe^{3+}} (1 + \frac{C_{O_2}^{1/4}}{K_{eq Fe}}) = \frac{C_{O_2}^{1/4} C_{Fe}}{K_{eq Fe}} \text{ soit } \boxed{C_{Fe^{3+}} = \frac{C_{Fe} C_{O_2}^{1/4}}{K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4}}}$$

Revenons à l'expression de R_{O_2} :

$$\begin{aligned}
 R_{O_2} &= -\frac{1}{4} \frac{\partial C_{Fe^{3+}}}{\partial t} = -\frac{1}{4} C_{Fe} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{C_{O_2}^{1/4}}{K_{eq\ Fe} + C_{O_2}^{1/4}} \right) \\
 &= -\frac{1}{4} C_{Fe} \frac{\left(C_{O_2}^{1/4} \right)' \left(K_{eq\ Fe} + C_{O_2}^{1/4} \right) - C_{O_2}^{1/4} \left(K_{eq\ Fe} + C_{O_2}^{1/4} \right)'}{\left(K_{eq\ Fe} + C_{O_2}^{1/4} \right)^2} \\
 &= -\frac{1}{4} C_{Fe} \frac{\left(C_{O_2}^{1/4} \right)' \left(K_{eq\ Fe} + \cancel{C_{O_2}^{1/4}} - \cancel{C_{O_2}^{1/4}} \right)}{\left(K_{eq\ Fe} + C_{O_2}^{1/4} \right)^2} \\
 &= -\frac{C_{Fe} K_{eq\ Fe}}{4 \left(K_{eq\ Fe} + C_{O_2}^{1/4} \right)^2} \times \frac{1}{4} C_{O_2}^{-3/4} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial t}
 \end{aligned}$$

$$\boxed{R_{O_2} = -\frac{C_{Fe} K_{eq\ Fe}}{16 C_{O_2}^{3/4} \left(K_{eq\ Fe} + C_{O_2}^{1/4} \right)^2} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial t}} \quad (I.2)$$

On remplace l'expression I.2 dans l'équation I.1, et on obtient :

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = D_{O_2} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} - \frac{C_{Fe} K_{eq\ Fe}}{16 C_{O_2}^{3/4} \left(K_{eq\ Fe} + C_{O_2}^{1/4} \right)^2} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial t}$$

$$\text{soit } \left[1 + \frac{C_{Fe} K_{eq\ Fe}}{16 C_{O_2}^{3/4} \left(K_{eq\ Fe} + C_{O_2}^{1/4} \right)^2} \right] \frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = D_{O_2} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} \quad (I.3)$$

On adimensionne l'équation I.3 de la manière suivante : $C = \frac{C_{O_2}}{C_{O_2\infty}}$. On obtient :

$$\left[1 + \frac{C_{Fe} K_{eq\ Fe}}{16 C_{O_2\infty}^{3/4} C^{3/4} \left(K_{eq\ Fe} + C_{O_2\infty}^{1/4} C^{1/4} \right)^2} \right] \cancel{C_{O_2\infty}} \frac{\partial C}{\partial t} = D_{O_2} \cancel{C_{O_2\infty}} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

ie $[1 + f(C)] \frac{\partial C}{\partial t} = D_{O_2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$

$$\text{avec : } f(C) = \frac{C_{Fe} \frac{C_{Fe^{2+\infty}} C_{O_2\infty}^{1/4}}{C_{Fe} - C_{Fe^{2+\infty}}}}{16 C_{O_2\infty}^{3/4} C^{3/4} \left(\frac{C_{Fe^{2+\infty}} C_{O_2\infty}^{1/4}}{C_{Fe} - C_{Fe^{2+\infty}}} + C_{O_2\infty}^{1/4} C^{1/4} \right)^2}$$

$$f(C) = \frac{\frac{\cancel{C_{Fe}} C_{Fe^{2+\infty}} C_{O_2\infty}^{1/4}}{\cancel{C_{Fe}} (1 - C_{Fe^{2+\infty}}/C_{Fe})}}{16 C_{O_2\infty}^{3/4} C^{3/4} \left(C_{O_2\infty}^{1/4} \right)^2 \left(\frac{C_{Fe^{2+\infty}}}{C_{Fe} (1 - C_{Fe^{2+\infty}}/C_{Fe})} + C^{1/4} \right)^2}$$

Or le rédox est défini de la manière suivante : $R^\infty = C_{Fe^{2+\infty}}/C_{Fe}$, d'où :

$$f(C) = \frac{C_{Fe^{2+\infty}} C_{O_2\infty}^{1/4}}{(1 - R^\infty) 16 C_{O_2\infty}^{3/4} C^{3/4} C_{O_2\infty}^{2/4} \left(\frac{R^\infty}{1 - R^\infty} + C^{1/4} \right)^2}$$

$$f(C) = \frac{C_{Fe^{2+}\infty}}{16 C_{O_2\infty} C^{3/4} (1 - R^\infty) \left(\frac{R^\infty}{1 - R^\infty} + C^{1/4}\right)^2} \quad (I.4)$$

On définit également les paramètres suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{Fe} = \frac{C_{Fe^{2+}\infty} (1 - R^\infty) Sa^{1/4}}{16 C_{O_2\infty}^S} \text{ ie } C_{Fe^{2+}\infty} = \frac{16 N_{Fe} C_{O_2\infty}^S}{(1 - R^\infty) Sa^{1/4}} \\ Sa = \frac{C_{O_2\infty}}{C_{O_2} S} : \text{ la saturation} \end{array} \right.$$

$$f(C) = \frac{N_{Fe} \mathcal{K} C_{O_2} S}{\mathcal{K} (1 - R^\infty)^2 Sa^{1/4} C_{O_2\infty} C^{3/4} \left(\frac{R^\infty}{1 - R^\infty} + C^{1/4}\right)^2} = \frac{N_{Fe}}{Sa^{5/4} C^{3/4} (R^\infty + (1 - R^\infty) C^{1/4})^2}$$

On obtient donc :

$$\left[1 + \frac{N_{Fe}}{Sa^{5/4} C^{3/4} (R^\infty + (1 - R^\infty) C^{1/4})^2} \right] \frac{\partial C}{\partial t} = D_{O_2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (I.5)$$

On pose : $\eta = \frac{x}{\sqrt{4 D_{O_2} t}}$, ce qui nous donne :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{\partial C}{\partial \eta} \times \frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial \eta} \times \frac{x}{\sqrt{4 D_{O_2}}} \frac{\partial}{\partial t} (t^{-1/2}) \\ &= \frac{\partial C}{\partial \eta} \times \frac{x}{\sqrt{4 D_{O_2}}} \frac{-1}{2} t^{-3/2} = -\frac{\eta}{2 t} \frac{\partial C}{\partial \eta} \\ \frac{\partial C}{\partial x} &= \frac{\partial C}{\partial \eta} \times \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{4 D_{O_2} t}} \frac{\partial C}{\partial \eta} \\ &\longrightarrow \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{1}{4 D_{O_2} t} \frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{d'où} \quad [1 + f(C)] \frac{\partial C}{\partial t} &= D_{O_2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} && \text{devient :} \\ [1 + f(C)] \times \frac{-\eta}{2t} \frac{\partial C}{\partial \eta} &= \cancel{D_{O_2}} \frac{1}{4} \cancel{D_{O_2}} t \frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} \end{aligned}$$

$$\text{ie } \boxed{\frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} + 2 \eta [1 + f(C)] \frac{\partial C}{\partial \eta} = 0} \quad (I.6)$$

On a $C(0) = \frac{C_{O_2} S}{C_{O_2\infty}}$ et $C(\eta \rightarrow \infty) = 1$. L'équation I.6 est ensuite résolue par MATLAB grâce à la fonction ode15s, permettant la résolution numérique d'équations différentielles non linéaires.

Annexe J

Modèle de comportement en supposant $D_{Fe} \neq 0$

Modélisation du comportement du cas diffusion + réaction du fer en supposant $D_{Fe} \neq 0$.

Réaction du fer dans la fonte verrière : $1/4 O_2 + FeO \rightleftharpoons 1/2 Fe_2O_3$, que l'on écrit de manière simplifiée : $1/4 O_2 + Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} (+ 1/2 O^{2-})$

Hypothèses :

- Phénomènes de diffusion et de réaction du fer uniquement : vitesse U du fluide environnant nulle
- La quantité totale de fer (C_{Fe}) se conserve dans le domaine, d'où $C_{Fe} = C_{Fe^{2+}} + C_{Fe^{3+}}$ en tout point du domaine
- La réaction est instantanée, c'est-à-dire qu'en tout point du domaine nous avons :

$$K_{eq} = \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}} C_{O_2}^{1/4}}$$
- Le fer diffuse cette fois-ci, et les diffusivités des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sont considérées comme équivalentes. On a donc : $D_{Fe} \neq 0$

Les équations de transport/réaction de l' O_2 et des ions Fe^{3+} s'écrivent dans un premier temps de la manière suivante :

$$\frac{DC_{O_2}}{Dt} = D_{O_2} \Delta C_{O_2} + R_{O_2} \quad (J.1)$$

$$\frac{DC_{Fe^{3+}}}{Dt} = D_{Fe} \Delta C_{Fe^{3+}} + R_{Fe^{3+}} \quad (J.2)$$

or pour une réaction instantanée, on a : $R_{O_2} = -\frac{1}{4} R_{Fe^{3+}}$. En utilisant l'équation J.2, cette relation peut s'écrire de la manière suivante :

$$R_{O_2} = -\frac{1}{4} \left(\frac{DC_{Fe^{3+}}}{Dt} - D_{Fe} \Delta C_{Fe^{3+}} \right) \quad (J.3)$$

Comme la définition de la constante d'équilibre est valable partout dans le domaine, nous en déduisons l'expression suivante de la concentration de Fe^{3+} :

$$C_{Fe^{3+}} = K_{eq} C_{Fe^{2+}} C_{O_2}^{1/4} = K_{eq} C_{O_2}^{1/4} (C_{Fe} - C_{Fe^{3+}}) = K_{eq} C_{O_2}^{1/4} C_{Fe} - K_{eq} C_{O_2}^{1/4} C_{Fe^{3+}}$$

$$\text{ie } C_{Fe^{3+}} (1 + K_{eq} C_{O_2}^{1/4}) = K_{eq} C_{O_2}^{1/4} C_{Fe}$$

On pose $K_{eq} C_{Fe} = \frac{1}{K_{eq}} = \frac{C_{Fe^{2+}} C_{O_2}^{1/4}}{C_{Fe^{3+}}}$, et on obtient alors :

$$C_{Fe^{3+}} \left(1 + \frac{C_{O_2}^{1/4}}{K_{eq\ Fe}} \right) = \frac{C_{O_2}^{1/4} C_{Fe}}{K_{eq\ Fe}} \quad \text{soit} \quad \boxed{C_{Fe^{3+}} = \frac{C_{Fe} C_{O_2}^{1/4}}{K_{eq\ Fe} + C_{O_2}^{1/4}}}$$

Utilisons l'expression précédente pour en déduire une nouvelle expression de la dérivée particulaire de $C_{Fe^{3+}}$:

$$\begin{aligned} \frac{D C_{Fe^{3+}}}{D t} &= \frac{\partial C_{Fe^{3+}}}{\partial t} + U \cdot \nabla C_{Fe^{3+}} \quad \text{or nous considérons } U = 0 \text{ ici} \\ &= \frac{\partial C_{Fe^{3+}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{C_{Fe} C_{O_2}^{1/4}}{K_{eq\ Fe} + C_{O_2}^{1/4}} \right) \\ &= C_{Fe} \frac{\frac{\partial C_{O_2}^{1/4}}{\partial t} (K_{eq\ Fe} + C_{O_2}^{1/4}) - C_{O_2}^{1/4} \frac{\partial}{\partial t} (K_{eq\ Fe} + C_{O_2}^{1/4})}{(K_{eq\ Fe} + C_{O_2}^{1/4})^2} \\ &= C_{Fe} \frac{\frac{\partial C_{O_2}^{1/4}}{\partial t} (K_{eq\ Fe} + C_{O_2}^{1/4}) - C_{O_2}^{1/4} \frac{\partial C_{O_2}^{1/4}}{\partial t}}{(K_{eq\ Fe} + C_{O_2}^{1/4})^2} = \frac{C_{Fe} K_{eq\ Fe}}{(K_{eq\ Fe} + C_{O_2}^{1/4})^2} \frac{\partial C_{O_2}^{1/4}}{\partial t} \\ &= \frac{C_{Fe} K_{eq\ Fe}}{(K_{eq\ Fe} + C_{O_2}^{1/4})^2} \frac{1}{4} C_{O_2}^{-3/4} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} \end{aligned}$$

$$\frac{D C_{Fe^{3+}}}{D t} = \frac{C_{Fe} K_{eq\ Fe}}{4 C_{O_2}^{3/4} (K_{eq\ Fe} + C_{O_2}^{1/4})^2} \frac{D C_{O_2}}{D t} \quad (\text{J.4})$$

On se place dans le cas 1D cartésien suivant la coordonnée x , en régime instationnaire. Les équations considérées deviennent donc :

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = D_{O_2} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} + R_{O_2} \quad (\text{J.5})$$

$$\frac{\partial C_{Fe^{3+}}}{\partial t} = D_{Fe} \frac{\partial^2 C_{Fe^{3+}}}{\partial x^2} + R_{Fe^{3+}} \quad (\text{J.6})$$

Concentrons nous sur le laplacien de Fe^{3+} , afin de l'exprimer en fonction du laplacien de l' O_2 :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 C_{Fe^{3+}}}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial C_{Fe^{3+}}}{\partial x} \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{C_{Fe} K_{eq Fe}}{4 C_{O_2}^{3/4} (K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4})^2} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} \right] \\
&= \frac{\partial}{\partial x} \left[\underbrace{\frac{C_{Fe} K_{eq Fe} C_{O_2}^{-3/4}}{4}}_w \underbrace{\frac{1}{(K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4})^2}}_t \right] \times \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} \\
&\quad + \frac{C_{Fe} K_{eq Fe} C_{O_2}^{-3/4}}{4 (K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4})^2} \times \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} \\
\frac{\partial^2 C_{Fe^{3+}}}{\partial x^2} &= (w' t + w t') \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} + \frac{C_{Fe} K_{eq Fe} C_{O_2}^{-3/4}}{4 (K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4})^2} \times \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2}
\end{aligned}$$

On développe séparément le terme $w' t + w t'$:

$$\begin{aligned}
w' t + w t' &= \frac{C_{Fe} K_{eq Fe}}{4} \frac{-3}{4} C_{O_2}^{-7/4} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} \frac{1}{(K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4})^2} \\
&\quad + \frac{C_{Fe} K_{eq Fe}}{4 C_{O_2}^{3/4}} \frac{-2 K_{eq Fe} \frac{1}{4} C_{O_2}^{-3/4} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} - \frac{1}{2} C_{O_2}^{-1/2} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x}}{(K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4})^4} \\
&= -\frac{3}{4} \frac{C_{Fe} K_{eq Fe} C_{O_2}^{-7/4}}{4 (K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4})^2} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} \\
&\quad - \frac{C_{Fe} K_{eq Fe}}{4 C_{O_2}^{3/4}} \frac{\frac{1}{2} K_{eq Fe} C_{O_2}^{-3/4} + \frac{1}{2} C_{O_2}^{-1/2}}{(K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4})^4} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} \\
&= \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} \left[-\frac{3}{4} \frac{C_{Fe} K_{eq Fe}}{4 C_{O_2}^{7/4} (K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4})^2} - \frac{C_{Fe} K_{eq Fe}}{8 C_{O_2}^{3/2}} \frac{K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4}}{(K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4})^4} \right] \\
&= -\frac{C_{Fe} K_{eq Fe}}{4 C_{O_2}^{3/2} (K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4})^2} \left[\frac{3}{4} C_{O_2}^{-1/4} + \frac{1}{2 (K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4})} \right] \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} \\
&= -\frac{C_{Fe} K_{eq Fe}}{8 C_{O_2}^{3/2} (K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4})^2} \frac{3/2 C_{O_2}^{-1/4} (K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4}) + 1}{K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4}} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} \\
&= -\frac{C_{Fe} K_{eq Fe}}{8 C_{O_2}^{3/2} (K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4})^3} \left(\frac{3}{2} C_{O_2}^{-1/4} K_{eq Fe} + \frac{3}{2} + 1 \right) \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} \\
&= -\frac{C_{Fe} K_{eq Fe} (3 K_{eq Fe} C_{O_2}^{-1/4} + 5)}{16 C_{O_2}^{3/2} (K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4})^3} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x}
\end{aligned}$$

$$\frac{\partial^2 C_{Fe^{3+}}}{\partial x^2} = \frac{C_{Fe} K_{eq Fe} C_{O_2}^{-3/4}}{4 (K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4})^2} \times \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} - \frac{C_{Fe} K_{eq Fe} (3 K_{eq Fe} C_{O_2}^{-1/4} + 5)}{16 C_{O_2}^{3/2} (K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4})^3} \left(\frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} \right)^2$$

On repart de l'équation J.6 :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} &= D_{O_2} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} + R_{O_2} = D_{O_2} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} - \frac{1}{4} \left(\frac{\partial C_{Fe^{3+}}}{\partial t} - D_{Fe} \frac{\partial^2 C_{Fe^{3+}}}{\partial x^2} \right) \\
 &= D_{O_2} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} - \frac{C_{Fe} K_{eq Fe}}{16 C_{O_2}^{3/4} (K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4})^2} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} \\
 &\quad + \frac{D_{Fe}}{4} \frac{C_{Fe} K_{eq Fe} C_{O_2}^{-3/4}}{4 (K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4})^2} \times \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} \\
 &\quad - \frac{D_{Fe}}{4} \frac{C_{Fe} K_{eq Fe} (3 K_{eq Fe} C_{O_2}^{-1/4} + 5)}{16 C_{O_2}^{3/2} (K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4})^3} \left(\frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} \right)^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \left[1 + \frac{C_{Fe} K_{eq Fe}}{16 C_{O_2}^{3/4} (K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4})^2} \right] \times \frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} &= \left[D_{O_2} + \frac{D_{Fe} C_{Fe} K_{eq Fe}}{16 C_{O_2}^{3/4} (K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4})^2} \right] \times \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} \\
 &\quad - \frac{D_{Fe} C_{Fe} K_{eq Fe} (3 K_{eq Fe} C_{O_2}^{-1/4} + 5)}{64 C_{O_2}^{3/2} (K_{eq Fe} + C_{O_2}^{1/4})^3} \left(\frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} \right)^2
 \end{aligned}$$

On applique l'adimensionnement suivant : $C = \frac{C_{O_2}}{C_{O_2\infty}}$.

Rappelons que $C_{Fe} K_{eq Fe} = C_{Fe} \frac{C_{Fe\infty}^{2+} C_{O_2\infty}^{1/4}}{1 - R^\infty}$ et $K_{eq Fe} = \frac{R^\infty C_{O_2\infty}^{1/4}}{1 - R^\infty}$. On obtient donc :

$$\begin{aligned}
 0 &= \left[1 + \frac{C_{Fe} K_{eq Fe}}{16 C_{O_2\infty}^{3/4} C^{3/4} (K_{eq Fe} + C_{O_2\infty}^{1/4} C^{1/4})^2} \right] \times \cancel{C_{O_2\infty}} \frac{\partial C}{\partial t} \\
 &\quad - \left[D_{O_2} + \frac{D_{Fe} C_{Fe} K_{eq Fe}}{16 C_{O_2\infty}^{3/4} C^{3/4} (K_{eq Fe} + C_{O_2\infty}^{1/4} C^{1/4})^2} \right] \times \cancel{C_{O_2\infty}} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \\
 &\quad + \frac{D_{Fe} C_{Fe} K_{eq Fe} (3 K_{eq Fe} C_{O_2\infty}^{-1/4} C^{-1/4} + 5)}{64 C_{O_2\infty}^{3/2} C^{3/2} (K_{eq Fe} + C_{O_2\infty}^{1/4} C^{1/4})^3} \left(\cancel{C_{O_2\infty}} \frac{\partial C}{\partial x} \right)^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 0 &= \left[1 + \frac{C_{Fe\infty}^{2+} C_{O_2\infty}^{1/4} C_{O_2\infty}^{-3/4}}{16 (1 - R^\infty) C_{O_2\infty}^{1/2} C^{3/4} \left(\frac{R^\infty}{1 - R^\infty} + C^{1/4} \right)^2} \right] \frac{\partial C}{\partial t} \\
 &\quad - \left[D_{O_2} + \frac{D_{Fe} C_{Fe\infty}^{2+} C_{O_2\infty}^{1/4} C_{O_2\infty}^{-3/4} C_{O_2\infty}^{-1/2}}{16 (1 - R^\infty) C^{3/4} \left(\frac{R^\infty}{1 - R^\infty} + C^{1/4} \right)^2} \right] \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \\
 &\quad + \frac{D_{Fe} C_{Fe\infty}^{2+} C_{O_2\infty}^{1/4} C_{O_2\infty}^{-3/2} C_{O_2\infty}^{-3/4} \left(3 \frac{R^\infty}{1 - R^\infty} C^{-1/4} + 5 \right)}{64 (1 - R^\infty) C^{3/2} \left(\frac{R^\infty}{1 - R^\infty} + C^{1/4} \right)^3} \left(C_{O_2\infty} \frac{\partial C}{\partial x} \right)^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
0 = & \left[1 + \underbrace{\frac{C_{Fe_{\infty}^{2+}} C_{O_2\infty}^{-1}}{16 (1 - R^{\infty}) C^{3/4} \left(\frac{R^{\infty}}{1 - R^{\infty}} + C^{1/4} \right)^2}}_{f(C)} \right] \frac{\partial C}{\partial t} \\
& - \left[D_{O_2} + \frac{D_{Fe} C_{Fe_{\infty}^{2+}} C_{O_2\infty}^{-1}}{16 (1 - R^{\infty}) C^{3/4} \left(\frac{R^{\infty}}{1 - R^{\infty}} + C^{1/4} \right)^2} \right] \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \\
& + D_{Fe} \underbrace{\frac{C_{Fe_{\infty}^{2+}} C_{O_2\infty}^{-1} \left(3 \frac{R^{\infty}}{1 - R^{\infty}} C^{-1/4} + 5 \right)}{64 (1 - R^{\infty}) C^{3/2} \left(\frac{R^{\infty}}{1 - R^{\infty}} + C^{1/4} \right)^3}}_{g(C)} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)^2
\end{aligned}$$

On obtient alors l'équation différentielle suivante :

$$[1 + f(C)] \frac{\partial C}{\partial t} = [D_{O_2} + D_{Fe} f(C)] \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - D_{Fe} g(C) \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)^2 \quad (J.7)$$

Nous cherchons à exprimer cette équation différentielle en fonction des paramètres suivants :

$$Sa = \frac{C_{O_2\infty}}{C_{O_2} S} \text{ la saturation en oxygène} \quad (J.8)$$

$$R^{\infty} = \frac{C_{Fe_{\infty}^{2+}}}{C_{Fe}} \text{ le redox du verre} \quad (J.9)$$

$$\overline{D_{Fe}} = \frac{D_{Fe}}{D_{O_2}} \text{ le rapport des diffusivités} \quad (J.10)$$

$$N_{Fe} = \frac{C_{Fe_{\infty}^{2+}} (1 - R^{\infty}) Sa^{1/4}}{16 C_{O_2} S} \longrightarrow C_{Fe_{\infty}^{2+}} = \frac{16 C_{O_2} S N_{Fe}}{(1 - R^{\infty}) Sa^{1/4}} \quad (J.11)$$

On reprend les expressions des fonctions f et g :

$$\begin{aligned}
f(C) &= \frac{C_{Fe_{\infty}^{2+}} C_{O_2\infty}^{-1}}{16 (1 - R^{\infty}) C^{3/4} \left(\frac{R^{\infty}}{1 - R^{\infty}} + C^{1/4} \right)^2} \\
&= \frac{\mathcal{K} C_{O_2} S N_{Fe}}{(1 - R^{\infty}) Sa^{1/4}} \frac{C_{O_2\infty}^{-1}}{\mathcal{K} (1 - R^{\infty}) C^{3/4} \left(\frac{R^{\infty}}{1 - R^{\infty}} + C^{1/4} \right)^2} \\
&= \frac{N_{Fe}}{Sa^{5/4} C^{3/4} (1 - R^{\infty})^2 \left(\frac{R^{\infty}}{1 - R^{\infty}} + C^{1/4} \right)^2} \\
\boxed{f(C) &= \frac{N_{Fe}}{Sa^{5/4} C^{3/4} (R^{\infty} + (1 - R^{\infty}) C^{1/4})^2}} \quad (J.12)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g(C) &= \frac{C_{Fe_{\infty}^{2+}} C_{O_2\infty}^{-1} \left(3 \frac{R^{\infty}}{1 - R^{\infty}} C^{-1/4} + 5 \right)}{64 (1 - R^{\infty}) C^{3/2} \left(\frac{R^{\infty}}{1 - R^{\infty}} + C^{1/4} \right)^3} \\
&= \frac{16 C_{O_2} S N_{Fe} \left(3 \frac{R^{\infty}}{1 - R^{\infty}} C^{-1/4} + 5 \right)}{(1 - R^{\infty})^2 Sa^{1/4} C_{O_2\infty} 64 C^{3/2} \left(\frac{R^{\infty}}{1 - R^{\infty}} + C^{1/4} \right)^3}
\end{aligned}$$

$$g(C) = \frac{N_{Fe} (3 R^\infty C^{-1/4} + 5 (1 - R^\infty))}{4 S a^{5/4} C^{3/2} (R^\infty + C^{1/4} (1 - R^\infty))^3} \quad (J.13)$$

L'équation J.7 s'écrit sous la forme :

$$[1 + f(C)] \frac{\partial C}{\partial t} = D_{O_2} [1 + \overline{D_{Fe}} f(C)] \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - D_{O_2} \overline{D_{Fe}} g(C) \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)^2 \quad (J.14)$$

On pose : $\eta = \frac{x}{\sqrt{4 D_{O_2} t}}$, ce qui nous donne :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{\partial C}{\partial \eta} \times \frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial \eta} \times \frac{x}{\sqrt{4 D_{O_2} t}} \frac{\partial}{\partial t} (t^{-1/2}) \\ &= \frac{\partial C}{\partial \eta} \times \frac{x}{\sqrt{4 D_{O_2} t}} \frac{-1}{2} t^{-3/2} = -\frac{\eta}{2 t} \frac{\partial C}{\partial \eta} \\ \frac{\partial C}{\partial x} &= \frac{\partial C}{\partial \eta} \times \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{4 D_{O_2} t}} \frac{\partial C}{\partial \eta} \\ &\longrightarrow \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{1}{4 D_{O_2} t} \frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} \end{aligned}$$

L'équation J.14 devient alors :

$$\begin{aligned} [1 + f(C)] \frac{-\eta}{2 t} \frac{\partial C}{\partial \eta} &= \cancel{D_{O_2}} [1 + \overline{D_{Fe}} f(C)] \frac{1}{4 \cancel{D_{O_2}} t} \frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} \\ &\quad - \cancel{D_{O_2}} \overline{D_{Fe}} g(C) \frac{1}{4 \cancel{D_{O_2}} t} \left(\frac{\partial C}{\partial \eta} \right)^2 \\ -2 \eta [1 + f(C)] \frac{\partial C}{\partial \eta} &= [1 + \overline{D_{Fe}} f(C)] \frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} - \overline{D_{Fe}} g(C) \left(\frac{\partial C}{\partial \eta} \right)^2 \end{aligned}$$

$$\boxed{[1 + \overline{D_{Fe}} f(C)] \frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} + 2 \eta [1 + f(C)] \frac{\partial C}{\partial \eta} - \overline{D_{Fe}} g(C) \left(\frac{\partial C}{\partial \eta} \right)^2 = 0} \quad (J.15)$$

L'équation J.15 est ensuite résolue numériquement par l'intermédiaire du logiciel Matlab.

Annexe K

Bulle à composition et rayon variables

K.1 La loi du d^2 .

Considérons une bulle d'oxygène pure plongée dans un fluide. La variation du nombre de moles dans la bulle est liée au flux interfacial de matière, et nous considérons que la loi des Gaz Parfaits s'applique aux gaz contenus dans la bulle. Nous considérons également ici que le régime permanent est établi et qu'il n'y a pas d'écoulement, ce qui nous donne :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial n_{O_2}}{\partial t} &= -J_{O_2} \text{ avec } J \text{ le flux molaire et } n \text{ le nombre de moles} \\
 \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{P_{O_2}}{R T} V \right) &= -Sh_{O_2} D_{O_2} \Delta C_{O_2} 2 \pi r \\
 \frac{P_{O_2}}{R T} \frac{4 \pi}{3} \frac{\partial r^3}{\partial t} &= -Sh_{O_2} D_{O_2} 2 \pi r \text{ comme il n'y a pas d'écoulement, } Sh_{O_2} = 2 \\
 \frac{P_{O_2}}{R T} \frac{4 \pi}{3} r^2 \frac{\partial r}{\partial t} &= -2 D_{O_2} \Delta C_{O_2} 2 \pi r \\
 \frac{P_{O_2}}{R T} r \frac{\partial r}{\partial t} &= -D_{O_2} \Delta C_{O_2} \text{ or } \frac{\partial r^2}{\partial t} = 2 r \frac{\partial r}{\partial t} \\
 \text{d'où } \frac{P_{O_2}}{2 R T} \frac{\partial r^2}{\partial t} &= -D_{O_2} \Delta C_{O_2} \\
 \text{ie } \frac{\partial r^2}{\partial t} &= -\frac{2 R T D_{O_2} \Delta C_{O_2}}{P_{O_2}} \\
 \text{ie } \frac{r^2 - r_0^2}{t - t_0} &= -\frac{2 R T D_{O_2} \Delta C_{O_2}}{P_{O_2}}
 \end{aligned}$$

$$\boxed{r^2 = r_0^2 - \frac{2 R T D_{O_2} \Delta C_{O_2}}{P_{O_2}} t} \quad (K.1)$$

$$r = \sqrt{r_0^2 - \frac{2 R T D_{O_2} \Delta C_{O_2}}{P_{O_2}} t} \quad (K.2)$$

Cette équation nous permet également de calculer le temps de disparition de la bulle, t_f , et le temps mis pour que le volume de la bulle diminue de moitié, $t_{1/2}$:

$$t_f = \frac{r_0^2 P_{O_2}}{2 R T D_{O_2} \Delta C_{O_2}} \quad (K.3)$$

$$t_{1/2} = \frac{r_0^2 P_{O_2}}{4 R T D_{O_2} \Delta C_{O_2}} \quad (K.4)$$

K.2 Equation générale d'évolution du rayon.

Considérons une bulle remplie d'un gaz monoconstituant plongée dans un fluide. La variation du nombre de moles dans la bulle est liée au flux interfacial de matière uniquement dû à la diffusion, et nous considérons que la loi des Gaz Parfaits s'applique au gaz contenu dans la bulle. Nous considérons également ici en régime instationnaire et qu'il n'y a pas d'écoulement, ce qui nous donne pour l'espèce i :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{P_i}{R T} V \right) = -Sh_i D_i \Delta C_i 2 \pi r$$

or en régime instationnaire, le nombre de Sherwood évolue de la manière suivante (Clift *et al.* [12]) :

$$Sh_i = 2 \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D_i t}} \right)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{P_i}{R T} V \right) &= -2 \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D_i t}} \right) D_i \Delta C_i 2 \pi r \\ \frac{P_i}{R T} r \frac{\partial r}{\partial t} &= -\Delta C_i D_i \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D_i t}} \right) \\ \frac{\partial r}{\partial t} &= -\frac{\Delta C_i D_i R T}{P_i r} \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D_i t}} \right) \end{aligned}$$

$$\boxed{\frac{\partial r}{\partial t} + \frac{\Delta C_i D_i R T}{P_i r} \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D_i t}} \right) = 0} \quad (\text{K.5})$$

Nous pouvons déduire une solution analytique de l'équation K.5.

Posons $K_i = \frac{\Delta C_i D_i R T}{P_i}$, nous obtenons donc l'expression suivante de l'équation K.5 :

$$\begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial t} + K_i \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D_i t}} \right) \frac{1}{r} &= 0 \\ \text{ie } r dr &= -K_i \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D_i t}} t^{-1/2} \right) dt \\ \text{on intègre cette expression entre } t \text{ et } & \\ t_f \text{ le temps de disparition de la bulle } (r = 0), & \\ \text{ce qui donne : } \left[\frac{r^2}{2} \right]_t^{t_f} &= \left[-K_i \left(t + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D_i}} 2 t^{1/2} \right) \right]_t^{t_f} \\ \underbrace{r^2(t_f)}_{=0} - r^2(t) &= -2 K_i \left(t_f + \frac{2 r_0}{\sqrt{\pi D_i}} \sqrt{t_f} \right) + 2 K_i \left(t + \frac{2 r_0}{\sqrt{\pi D_i}} \sqrt{t} \right) \\ - r^2(t) &= -2 K_i \left(t_f - t + \frac{2 r_0}{\sqrt{\pi D_i}} (\sqrt{t_f} - \sqrt{t}) \right) \end{aligned}$$

$$\boxed{r(t) = \sqrt{2 K_i (t_f - t) + \frac{4 K_i r_0}{\sqrt{\pi D_i}} (\sqrt{t_f} - \sqrt{t})}} \quad (\text{K.6})$$

or cette dernière expression donne en $t = 0$: $2 K_i t_f + \frac{4 K_i r_0}{\sqrt{\pi D_i}} \sqrt{t_f} - r_0^2 = 0$, ce qui permet de trouver t_f en fonction de la taille initiale de la bulle :

$$2 K_i t_f + \frac{4 K_i r_0}{\sqrt{\pi D_i}} \sqrt{t_f} - r_0^2 = 0$$

On obtient alors l'expression suivante de t_f , dépendante de la taille initiale de la bulle :

$$t_f = \left[\frac{-\frac{4 K_i r_0}{\sqrt{\pi D_i}} + \sqrt{8 K_i r_0^2 \left(1 + \frac{2 K_i}{\pi D_i}\right)}}{4 K_i} \right]^2 \quad (\text{K.7})$$

Nous avons cependant extrait également deux régimes asymptotiques pour observer ce qui se passe aux temps courts et aux temps longs. Aux temps courts (ie $t \rightarrow 0$), le rayon de la bulle tend vers le rayon initial de la bulle (ie $r \rightarrow r_0$). A partir de cette hypothèse, l'équation K.5 devient :

$$\frac{\partial r}{\partial t} + \frac{K_i}{r_0} \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D_i t}}\right) = 0$$

après intégration entre 0 et t :

$$r(t) = r_0 - K_i \left(\frac{t}{r_0} + 2 \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D_i}} \right) \text{ pour } t/\tau \ll 1 \quad (\text{K.8})$$

Aux temps longs, on s'approche du temps de disparition de la bulle, soit $r \rightarrow 0$, et nous avons donc $t \rightarrow t_f$, ce qui donne :

$$\frac{\partial r}{\partial t} + \frac{K_i}{r} \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D_i t_f}}\right) = 0$$

et après intégration entre t et t_f :

$$r(t) = \sqrt{2 K_i (t_f - t) \left(1 + 2 \frac{r_0}{\sqrt{\pi D_i t_f}}\right)} \text{ pour } t/\tau \gg 1 \quad (\text{K.9})$$

Table des figures

1.1	Gravures représentant à gauche la production accidentelle de verre rapportée par Pline l'Ancien [43], et à droite le procédé de coulée de verre sur table métallique élaborée à la Manufacture Royale des Glaces de Saint-Gobain. . .	19
1.2	Goutte de verre à gauche et canne de soufflage à droite.	20
1.3	Exemple d'applications du verre dans l'alimentaire : bouteilles, verres à boire, vaisselle, et plaques de vitrocéramiques.	20
1.4	Exemple d'applications du verre plat : verre de fenêtres, protection de cellules photovoltaïques, équipement automobile.	21
1.5	Exemple de fibres de verre isolantes (à gauche) et de fibres de renforcement (à droite).	21
1.6	Les structures du quartz (a), de la silice vitreuse (b), d'un verre à base de silice et de sodium (c), avec : • : Si, ○ : O, ● : Na. [42]	22
1.7	Evolution du volume molaire en fonction de la température d'un échantillon de liquide subissant une transition liquide/solide (— · —) ou une transition vitreuse (—).	22
1.8	Réaction de formation du verre.	26
1.9	Bulles dispersées dans la fonte verrière après fusion des matières premières. .	27
1.10	Evolution de la vitesse terminale d'ascension d'une bulle isolée plongée dans la fonte verrière, selon la température de la fonte et son diamètre : — × — diamètre de 10 μm, — ● — diamètre de 100 μm, et — + — diamètre de 1 mm. . .	28
1.11	Schéma des principales boucles de recirculation dans le bassin de fusion et d'affinage.	28
1.12	Schéma d'un four "à boucle" permettant la production de verre creux (bouteilles, flacons...) ou de fibres de verres.	29
1.13	Schéma d'un four "Float" permettant la production de verre plat.	29
1.14	A gauche : intérieur d'un four float éteint avant reconstruction ; à droite : intérieur d'un four float en fonctionnement.	30
1.15	Schéma d'un four électrique permettant la production de verre [5].	31
1.16	A gauche : sortie du bain d'étain à environ 600 °C (le verre s'écoule de la droite vers la gauche) ; à droite : sortie d'une ligne de production de verre plat. .	32
1.17	A gauche : sortie d'une ligne de production de bouteilles ; à droite : production de fibres de verre.	32
1.18	Schéma de la cellule électrochimique utilisée pour les mesures de voltammétrie dans la fonte verrière ; 1 : l'électrode de travail, 2 : la contre-électrode, 3 : l'électrode de référence, et 4 : le thermocouple [66].	36
1.19	Schéma récapitulatif des 3 mécanismes de diffusion de l'oxygène dans le verre [51].	44
1.20	Exemple de bulles maintenues immobiles par des pièges en platine.	46
1.21	Photographie tirée du film montrant une bulle statique pendant 91 minutes. . .	47

1.22	Schéma du dispositif étanche final pour l'expérience de bulle statique d'oxygène dans du verre fondu.	47
1.23	Evolution temporelle des diamètres de bulle dans les cas de bulles libre et statique : -- Bulle libre, - Bulle statique	49
2.1	Bulles en ascension dans la fonte verrière après fusion des matières premières.	51
2.2	Taille caractéristique des mailles pour la simulation d'un écoulement contenant un nuage de bulles.	52
2.3	Description de la démarche suivie dans cette thèse.	56
2.4	Description du problème physique.	56
2.5	Description des propriétés physiques et chimiques des deux phases.	57
2.6	Conditions aux limites associées au transfert interfacial autour d'une bulle isolée.	57
2.7	Schéma d'une bulle en ascension dans une fonte immobile	59
2.8	Définition de τ_x et de Sh_x	61
2.9	Evolution des différents temps caractéristiques en fonction de la température de la fonte, pour une bulle de 1 mm de rayon, lorsque la seule réaction se déroulant dans la fonte est l'oxydo-réduction du fer : — : τ_B hydrodynamique ; — — : τ_{conv} convection ; — + — : τ_{DO_2} diffusion de l' O_2 ; — × — : τ_{O_2} transfert interfacial de l' O_2 ; — o — : τ_{DRO_2} diffusion de l' O_2 avec réaction du fer. . . .	64
2.10	Evolution des différents temps caractéristiques en fonction de la température de la fonte, pour une bulle de 1 mm de rayon, lorsque la seule réaction se déroulant dans la fonte est l'oxydo-réduction du sulfate : — : τ_B hydrodynamique ; — — : τ_{conv} convection ; — + — : τ_{DO_2} diffusion de l' O_2 ; — × — : τ_{O_2} transfert interfacial de l' O_2 ; — o — : τ_{DRO_2} diffusion de l' O_2 avec réaction du sulfate.	65
3.1	Description du principe d'un maillage décalé : les scalaires sont calculés au centre des mailles et les vecteurs sur les faces.	68
3.2	Définition des conditions limites pour les différents cas de validation.	71
3.3	Evolution spatiale des concentrations adimensionnées en régime stationnaire : + : θ_A JADIM ; × : θ_B JADIM ; -- : θ_A analytique en cinétique chimique finie ; — : θ_B analytique en cinétique chimique finie ; - - - : $\theta_A = \theta_B$ équilibre chimique (solution pour une cinétique chimique infinie).	72
3.4	Evolution spatiale des concentrations adimensionnées en régime stationnaire pour différentes valeurs de ω : (a) $\omega = 8,66$, (b) $\omega = 15$, (c) $\omega = 42,43$, δ_R étant l'épaisseur de la couche limite massique réactive.	72
3.5	Evolution du facteur d'accélération en fonction de ω dans le cas $K_{eq} = 10$ et $D_B/D_A = 0,5$: o : diffusion pure ($\omega \rightarrow 0$) ; × : JADIM ; - - - : solution exacte pour une cinétique chimique finie en régime stationnaire.	73
3.6	Profils adimensionnels de concentration : × : $\omega = 670,82$; o : $\omega = 474,34$; Δ : $\omega = 54,77$; + : $\omega = 17,32$; \square : $\omega = 0$; \diamond : $\omega = 670,82$ avec une condition de flux nul en $y = 0$ pour B ; - - - : solution analytique diffusion pure ; — : solution analytique (3.13).	75
3.7	Evolution du facteur d'accélération E_A en fonction du paramètre de Damköhler ω , pour différentes valeurs de constante d'équilibre K_{eq} de la réaction $A \rightleftharpoons B$: - + - : $K_{eq} = 10^{-5}$; - o - : $K_{eq} = 10^{-3}$; - × - : $K_{eq} = 10^{-2}$; - \square - : $K_{eq} = 10^{-1}$; - * - : $K_{eq} = 1$; - Δ - : $K_{eq} = 2$; - \star - : $K_{eq} = 5$; - \triangleleft - : $K_{eq} = 7$; - \triangleright - : $K_{eq} = 10$; - \diamond - : $K_{eq} = 20$; - - - : $K_{eq} = 100$; - ∇ - : $K_{eq} = 1000$; - + - : Solution exacte $A \rightarrow B$; - + - : Solution exacte $A \leftarrow B$.	77

3.8	Domaine de calcul dans le problème physique étudié.	77
3.9	Evolution du facteur d'accélération en fonction du paramètre α' pour la réaction d'oxydo-réduction du fer : + : E_A JADIM.	79
3.10	Comparaison de l'évolution spatiale de la concentration adimensionnée d'oxygène dans le cas $T = 1400$ °C, $C_{Fe\ masse} = 0,1\%$ et $R^\infty = 0,2$: — : Données fournies par Pigeonneau [63]; + : Résolution Matlab.	82
3.11	Comparaison de l'évolution spatiale de la concentration adimensionnée d'oxygène entre la résolution Matlab et les résultats obtenus avec JADIM dans le cas $T = 1400$ °C, $C_{Fe\ masse} = 0,1\%$ et $R^\infty = 0,2$: — : Résolution Matlab; + : Résultats de JADIM avec $D_{Fe} = 10^{-20}$	83
3.12	Evolution spatiale de la concentration adimensionnée en oxygène pour différentes cinétiques chimiques : – Résolution matlab (réaction infiniment rapide), ◦ Résultat JADIM pour $k^+ = 100$, □ Résultat JADIM pour $k^+ = 500$, △ Résultat JADIM pour $k^+ = 1000$, × Résultat JADIM pour $k^+ = 5000$, ◁ Résultat JADIM pour $k^+ = 10\ 000$, + Résultat JADIM pour $k^+ = 25\ 000$	85
3.13	Evolution du facteur d'accélération E_{O_2} en fonction de la cinétique chimique de la réaction du fer k^+ : -- Cas limite de diffusion pure , + Résultats JADIM , – Cas limite de réaction infiniment rapide.	85
3.14	Evolution spatiale de la concentration adimensionnée d'oxygène dans le cas $D_{Fe} \neq 0$ avec des conditions aux limites de type Dirichlet : – Résolution Matlab du modèle théorique, + Résultat JADIM.	86
3.15	Comparaison de l'évolution spatiale de la concentration adimensionnée d'oxygène entre la résolution Matlab et les résultats obtenus avec JADIM dans le cas $D_{Fe} \neq 0$ avec des Conditions Limites différentes à l'interface : – Résolution Matlab (C.L. Dirichlet), + Résultat JADIM (C.L. Neumann).	87
3.16	Conditions opératoires testées pour comparer les facteurs d'accélération dans le cas de conditions aux limites de Dirichlet ou de Neuman : + : $C_{Fe\ masse} = 0,1\%$, et × : $C_{Fe\ masse} = 0,25\%$	88
3.17	Dispositif de l'expérience de front d'oxydation.	89
3.18	Four dit "gros Joule".	90
3.19	Photographies des évolutions temporelles des différents types de verre, après modification du contraste. a) Verre 1, b) Verre 2, c) Verre 3.	91
3.20	Evolution de l'épaisseur de la couche oxydée au carré en fonction du temps. □ : verre 1 (faible teneur en fer : ~100 ppm) ; △ : verre 2 (~800 ppm de fer) ; ◇ : verre 3 (forte teneur en fer : ~6400 ppm).	92
3.21	Creusets n°1 et n°2 : 1 jour à 1400 °C à atmosphère ambiante.	93
3.22	Creuset n°5 : 5 jours à 1400 °C à atmosphère ambiante.	93
3.23	Creusets n°10 et n°11 : 4 jours à 1400 °C avec $P_{O_2} = 1$	94
3.24	Schéma récapitulatif des principales étapes du protocole expérimental appliqué durant les 2 campagnes.	96
3.25	Creuset en platine sortant du four de cuisson.	96
3.26	Schéma d'un four à hublot.	97
3.27	Echantillon D passé au spectromètre à fibre optique : 43 points mesurés sur chaque ligne verticale.	100
3.28	Echantillon D passé au spectromètre à fibre optique : exemples de spectres de transmission obtenus en différents points de l'échantillon.	101
3.29	Exemple de profil de concentration massique en FeO(%) en fonction de la profondeur par rapport à l'interface gaz/verre. Echantillon L1'.	101

3.30	Exemple de cube hyperspectral : 2 dimensions pour le spatial et une dimension pour le spectral.	102
3.31	Exemple d'une image hyperspectrale d'un échantillon de verre.	103
3.32	Schéma d'un appareillage de EPMA.	104
3.33	Schéma de l'échantillon donné à la microsonde, constitué de 7 carottes différentes.	104
3.34	Mesures par microsonde électronique des carottes n°5 (a) et n°7 (b) : \square : le Na_2O , \triangle : le MgO , \times : le Al_2O_3 , \circ : le Fe_2O_3 , $+$: le SO_3 , \diamond : le K_2O , $*$: le CaO , et $--$: le SiO_2 . La teneur en SiO_2 est reportée sur l'axe secondaire du graphique du fait de sa très grande concentration massique.	105
3.35	Zoom sur les mesures par microsonde électronique des 5 premiers millimètres des carottes n°5 (a) et n°7 (b) : \square : le Na_2O , \triangle : le MgO , \times : le Al_2O_3 , \circ : le Fe_2O_3 , $+$: le SO_3 , \diamond : le K_2O , $*$: le CaO , et $--$: le SiO_2 . La teneur en SiO_2 est reportée sur l'axe secondaire du graphique du fait de sa très grande concentration massique.	106
3.36	Mesures de la teneur en fer totale sur les 7 barettes de l'échantillon par microsonde électronique.	106
3.37	Exemple d'évolution de concentration en FeO sur laquelle l'épaisseur de verre modifié est directement mesurée. Mesure par caméra hyperspectrale sur l'échantillon L1'.	107
3.38	Mesures brutes des échantillons de la campagne de 2011 : \times : mesure par caméra hyperspectrale des échantillons de 3 jours, $+$: mesure par caméra hyperspectrale des échantillons de 2 jours, \square : mesure par spectromètre à fibre optique des échantillons de 3 jours, \circ : mesure par spectromètre à fibre optique des échantillons de 2 jours.	110
3.39	Mesures brutes des échantillons de la campagne de 2011 : \times : mesure par caméra hyperspectrale des échantillons de 3 jours, $+$: mesure par caméra hyperspectrale des échantillons de 2 jours, \square : mesure par spectromètre à fibre optique des échantillons de 3 jours, \circ : mesure par spectromètre à fibre optique des échantillons de 2 jours. Les mesures des échantillons ayant séjourné 3 jours à 1500°C ont été retirées.	110
3.40	Diffusivités apparentes obtenues par corrélation de la solution de diffusion pure en fonction de la température, $+$: corrélations effectuées sur les mesures par caméra hyperspectrale des échantillons, \times : corrélations effectuées sur les mesures par spectromètre à fibre optique des échantillons.	114
3.41	Diffusivités effectives obtenues par corrélation de la solution numérique du modèle de comportement en fonction de la température, $+$: corrélations effectuées sur les mesures par caméra hyperspectrale des échantillons, \times : corrélations effectuées sur les mesures par spectromètre à fibre optique des échantillons.	115
3.42	Diffusivités apparentes (a) et diffusivités effectives (b) en fonction de la température, sans le jeu de valeurs pour 3 jours à 1500°C	115

3.43	Courbes de corrélations sur les points expérimentaux de l'échantillon K2', qui a séjourné 3 jours à 1300 °C. (a) : Corrélation de la solution de diffusion pure sur les points expérimentaux obtenus par caméra hyperspectrale, (b) : Corrélation du modèle de comportement sur les points expérimentaux obtenus par caméra hyperspectrale, (c) : Corrélation de la solution de diffusion pure sur les points expérimentaux obtenus par spectromètre à fibre optique, (d) : Corrélation du modèle de comportement sur les points expérimentaux obtenus par spectromètre à fibre optique.	116
3.44	Courbes de corrélations sur les points expérimentaux de l'échantillon E1', qui a séjourné 2 jours à 1400 °C. (a) : Corrélation de la solution de diffusion pure sur les points expérimentaux obtenus par caméra hyperspectrale, (b) : Corrélation du modèle de comportement sur les points expérimentaux obtenus par caméra hyperspectrale, (c) : Corrélation de la solution de diffusion pure sur les points expérimentaux obtenus par spectromètre à fibre optique, (d) : Corrélation du modèle de comportement sur les points expérimentaux obtenus par spectromètre à fibre optique.	117
3.45	Courbes de corrélations sur les points expérimentaux de l'échantillon H1', qui a séjourné 2 jours à 1500 °C. (a) : Corrélation de la solution de diffusion pure sur les points expérimentaux obtenus par caméra hyperspectrale, (b) : Corrélation du modèle de comportement sur les points expérimentaux obtenus par caméra hyperspectrale, (c) : Corrélation de la solution de diffusion pure sur les points expérimentaux obtenus par spectromètre à fibre optique, (d) : Corrélation du modèle de comportement sur les points expérimentaux obtenus par spectromètre à fibre optique.	118
4.1	Maillage 2D axisymétrique utilisé pour l'étude de l'influence de la cinétique chimique sur l'évolution du nombre de Sherwood en fonction du nombre de Péclet. Soit Δr la taille de la plus petite maille, pour $Pe_A < 10000$: $\Delta r/r \sim 2 \cdot 10^{-3}$, et pour $Pe_A = 30000$: $\Delta r/r \sim 10^{-4}$	125
4.2	Evolution du nombre de Sherwood en fonction du nombre de Péclet pour l'espèce A : - : relation (4.5) en convection + diffusion, puis résultats obtenus avec JADIM pour : - + - : $\omega = 0$, - o - : $\omega = 3$, - \diamond - : $\omega = 10$, - Δ - : $\omega = 30$, - \square - : $\omega = 100$, - \times - : $\omega = 300$	126
4.3	Définition de l'angle θ_{Sh}	128
4.4	Evolution du nombre de Sherwood ($Sh_{j \text{ local}}/Sh_{j \text{ global}}$) en fonction de l'angle θ_{Sh} à $Pe_A = 100$ et pour : - - - $\omega = 10$, - \times - $\omega = 30$, - + - $\omega = 100$, et - $\omega = 300$	130
4.5	Evolution du nombre de Sherwood ($Sh_{j \text{ local}}/Sh_{j \text{ global}}$) en fonction de l'angle θ_{Sh} à $\omega = 100$ et pour : - - - $Pe_A = 1$, - + - $Pe_A = 10$, et - $Pe_A = 100$. . .	130
4.6	Profils radiaux de concentration en espèce A pour différents angles θ_{Sh} , dans le cas $Pe_A = 100$ et $\omega = 100$, pour : - $\theta_{Sh} = 10^\circ$, - - - $\theta_{Sh} = 70^\circ$, - - - $\theta_{Sh} = 110^\circ$, - + - $\theta_{Sh} = 130^\circ$, - o - $\theta_{Sh} = 150^\circ$, et - \times - $\theta_{Sh} = 170^\circ$	131
4.7	Profils radiaux de concentration en espèce A à $\theta_{Sh} = 10^\circ$ et $Pe_A = 3200$, pour : - $\omega = 3$, - + - $\omega = 10$, - o - $\omega = 30$, - \times - $\omega = 100$, et - - - $\omega = 300$	131
4.8	Profils radiaux de concentration en espèce A à $\theta_{Sh} = 10^\circ$ et $\omega = 300$, pour : - $Pe_A = 1$, - + - $Pe_A = 10$, - \times - $Pe_A = 100$, et - - - $Pe_A = 3200$	132
4.9	Profils radiaux de concentration en espèce A à $\theta_{Sh} = 90^\circ$ et $Pe_A = 3200$, pour : - $\omega = 3$, - + - $\omega = 10$, - o - $\omega = 30$, - \times - $\omega = 100$, et - - - $\omega = 300$	132
4.10	Profils radiaux de concentration en espèce A à $\theta_{Sh} = 90^\circ$ et $\omega = 300$, pour : - $Pe_A = 1$, - + - $Pe_A = 10$, - \times - $Pe_A = 100$, et - - - $Pe_A = 3200$	133

4.11	Comparaison des vitesses de variation du rayon et de vitesse terminale d'ascension : - - - variation absolue du rayon de la bulle, · - · vitesse terminale d'ascension de la bulle prenant en compte la variation du volume de la bulle, - vitesse terminale d'ascension pour une bulle gardant sa taille initiale. . . .	135
4.12	Evolution du rayon de la bulle en fonction du temps, en partant d'un régime de diffusion établi : - + - Rayon obtenu avec la loi analytique du d^2 , - × - Rayon obtenu avec la simulation JADIM.	137
4.13	Evolution temporelle du rayon adimensionné de la bulle, dans le cas de diffusion pure d'une espèce de la bulle vers la fonte : - Rayon obtenu avec la loi analytique 4.18, × Rayon obtenu avec la simulation JADIM, *Rayon aux temps courts 4.20, + Rayon aux temps longs 4.21.	139
4.14	Evolution temporelle aux temps courts du rayon adimensionné de la bulle, dans le cas de diffusion pure d'une espèce de la bulle vers la fonte : - Rayon obtenu avec la loi analytique 4.18, × Rayon obtenu avec la simulation JADIM, *Rayon aux temps courts 4.20.	139
4.15	Evolution temporelle aux temps longs du rayon adimensionné de la bulle, dans le cas de diffusion pure d'une espèce de la bulle vers la fonte : - Rayon obtenu avec la loi analytique 4.18, × Rayon obtenu avec la simulation JADIM, + Rayon aux temps longs 4.21.	140
4.16	Evolution temporelle du nombre de Sherwood, dans le cas de diffusion pure d'une espèce de la bulle vers la fonte : - Evolution analytique du nombre de Sherwood 4.22, × Nombre de Sherwood obtenu avec la simulation JADIM. .	140
4.17	Configuration utilisée pour la simulation numérique d'une bulle d'oxygène pur plongée dans une fonte verrière avec réactions du fer et du sulfate. . . .	142
4.18	Evolution temporelle du rayon de la bulle (a), du nombre de moles d' O_2 (b), du nombre de moles de SO_2 (c), et du nombre de moles de H_2O (d).	143
4.19	Evolution temporelle du nombre de moles de CO_2 (a), du nombre de moles de N_2 (b), du nombre de moles total (c), et de la pression partielle de O_2 (d).	144
4.20	Evolution temporelle de la pression partielle de SO_2 (a), de la pression partielle de H_2O (b, avec - : P_{H_2O} JADIM, -- : $P_{H_2O}^{eq}$), de la pression partielle de CO_2 (c), et de la pression partielle de N_2 (d).	144
5.1	Géométrie générale du cas test n°1.	149
5.2	Schémas explicatifs du cas n°1 de validation du terme de couplage en régime stationnaire (a) et instationnaire (b).	150
5.3	Configuration du cas test n°2 : 80000 bulles monoconstituantes dans un cube de 1 m^3 avec une répartition de 100 bulles par maille.	151
5.4	Evolution temporelle du rayon d'une bulle dans le cas test n°2 : × Résultat JADIM, - Solution théorique, -- Rayon théorique d'équilibre.	152
5.5	Evolution temporelle de la concentration en espèce A dans une cellule du domaine du cas test n°2 : × Résultat JADIM, - Solution théorique, -- Concentration théorique à l'équilibre.	152
5.6	Schéma des configurations utilisées pour le cas de bullage dans une fonte initialement immobile (a) et dans une fonte en mouvement (b).	153
5.7	Champ de vitesse en 3D avec les bulles. Vue de face dans le cas de la fonte initialement immobile.	154
5.8	Champ de vitesse en 3D avec les bulles. Vue de biais dans le cas de la fonte initialement immobile.	154
5.9	Champ de vecteurs vitesses selon \vec{x} et \vec{y} dans le plan (x,y) en $z=18$ dans le cas de la fonte initialement immobile.	155

5.10	Champ de vitesse selon \vec{y} dans le plan (x,y) en z=18 dans le cas de la fonte initialement immobile.	155
5.11	Champ de concentration $[O_2] - [O_2]^0$ ie $[O_2] - 2,41 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$ dans le plan (x,y) en z=18 dans le cas de la fonte initialement immobile.	156
5.12	Champ de vitesse en 3D avec les bulles. Vue de face dans le cas d'une fonte en mouvement.	156
5.13	Champ de vitesse en 3D avec les bulles. Vue de biais dans le cas d'une fonte en mouvement.	157
5.14	Champ de vitesse selon \vec{y} dans le plan (x,y) en z=18 dans le cas d'une fonte en mouvement.	157
5.15	Champ de vecteurs vitesses selon \vec{x} et \vec{y} auquel on a soustrait la vitesse de l'écoulement (0,01 \vec{y} m/s) dans le plan (x,y) en z=18 dans le cas d'une fonte en mouvement.	158
A.1	Evolutions des concentrations adimensionnées en fonction de la longueur adimensionnée pour différentes valeurs de α et de β	163
B.1	Schémas représentant le cas d'une bulle (a), et à droite le cas pour lequel on peut obtenir une solution analytique (b)	165
C.1	Schéma représentant le cas d'une bulle avec l'hypothèse de cinétique chimique infinie	169
D.1	Schéma représentant le cas d'une bulle avec l'hypothèse de cinétique chimique infinie, en régime instationnaire	171
G.1	Schémas représentant le cas d'une bulle (a), et à droite le cas pour lequel on peut obtenir une solution analytique (b)	185
G.2	Schémas représentant le cas d'une bulle (a), et à droite le cas pour lequel on peut obtenir une solution analytique (b)	186
H.1	Evolutions en fonction de la température en °C des paramètres suivants : a) $K_{eq \text{ Fe}}$: constante d'équilibre de la réaction d'oxydoréduction du fer ; b) $K_{eq \text{ S}}$: constante d'équilibre de la réaction d'oxydoréduction du sulfate ; c) L_{O_2} : solubilité de l'oxygène ; d) L_{SO_2} : solubilité du sulfate.	194
H.2	Evolutions en fonction de la température en °C des paramètres suivants : a) D_{O_2} : coefficient de diffusion massique de l'oxygène ; b) D_{Fe} : coefficient de diffusion massique du fer ; D_S : coefficient de diffusion massique du sulfate ; d) μ : viscosité dynamique du verre (Pa.s)	194

Liste des tableaux

1.1	Principaux composés du verre et leurs rôles respectifs dans la structure du verre.	24
1.2	Les principaux types de verre produits actuellement et leurs applications [5].	24
1.3	Les éléments permettant la coloration du verre selon leur état de valence. . .	26
3.1	Facteurs d'accélération obtenus pour différentes conditions opératoires, avec des conditions limites différentes.	88
3.2	Expériences menées lors de la campagne n°1 en faisant varier différents paramètres : durée de l'expérience, composition de l'atmosphère en contact avec le verre, température et proportions de fer et de sulfate.	98
3.3	Expériences menées lors de la campagne n°2 en faisant varier différents paramètres : durée de l'expérience, composition de l'atmosphère en contact avec le verre, température et proportions de fer et de sulfate.	98
3.4	Mesures brutes effectuées sur les profils de concentration de FeO(%) : 90% de l'écart entre FeO_{max} et $FeO_{interface}$. Echantillons de la campagne de 2009.	108
3.5	Mesures brutes effectuées sur les profils de concentration de FeO(%) : 90% de l'écart entre FeO_{max} et $FeO_{interface}$. Echantillons de la campagne de 2011.	109
3.6	Mesures de diffusivités apparentes (corrélacion effectuée avec la solution de diffusion pure), et de diffusivités effectives (corrélacion effectuée avec la solution numérique du modèle de comportement) réalisées sur les échantillons de la campagne de 2009, à l'aide du spectromètre à fibre optique.	111
3.7	Valeurs de diffusivités apparentes (Corrélacion effectuée avec la solution de diffusion pure), déduites des mesures réalisées sur les échantillons de la campagne de 2011, à l'aide du spectromètre à fibre optique et d'une caméra hyperspectrale.	112
3.8	Valeurs de diffusivités effectives (Corrélacion effectuée avec la solution numérique du modèle de comportement), déduites des mesures réalisées sur les échantillons de la campagne de 2011, à l'aide du spectromètre à fibre optique et d'une caméra hyperspectrale.	113
4.1	Facteurs d'accélération pour chaque cinétique chimique testée, pour différentes valeurs du nombre de Péclet.	127
4.2	Rapport des épaisseurs de couche limite δ_R/δ_C pour chaque cinétique chimique testée, pour différentes valeurs du nombre de Péclet.	127
4.3	Pressions partielles d'équilibre pour chaque espèce influençant la composition de la bulle.	142

Bibliographie

- [1] R. Aris. Mass transfer from small ascending bubbles. *Chemical engineering science*, 52(24) :4439–4446, 1997.
- [2] G. Astarita and D.W. Savage. Gas absorption and desorption with reversible instantaneous chemical reaction. *Chemical Engineering Science*, 35(8) :1755–1764, 1980.
- [3] G. Astarita and D.W. Savage. Simultaneous absorption with reversible instantaneous chemical reaction. *Chemical Engineering Science*, 37(5) :677–686, 1982.
- [4] T. Baak and E. J. JR. Hornyak. The iron-oxygen equilibrium in glass : effect of platinum on the Fe^{2+}/Fe^{3+} equilibrium. *J. Am. Ceram. Soc.*, 44 [11] :541–544, 1961.
- [5] J. Barton and C. Guillemet. *Le Verre, Science et Technologie*. EDP Sciences, 2005.
- [6] M. Bauer and G. Eigenberger. Multiscale modeling of hydrodynamics, mass transfer and reaction in bubble column reactors. *Chemical engineering science*, 56(3) :1067–1074, 2001.
- [7] R.G.C. Beerkens and H. Waal. Mechanism of oxygen diffusion in glassmelts containing variable-valence ions. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(7) :1857–1861, 1990.
- [8] G. Brebec, R. Seguin, C. Sella, J. Bevenot, and JC Martin. Diffusion du silicium dans la silice amorphe. *Acta Metallurgica*, 28(3) :327–333, 1980.
- [9] Beerkens R. G. C. Analysis of advanced and fast fining processes for glass melts. *American Ceramic Society*, 219 :3–24, 2003.
- [10] E.M. Cachaza, M.E. Di ?az, F.J. Montes, and M.A. Gala ?n. Simultaneous computational fluid dynamics (cfd) simulation of the hydrodynamics and mass transfer in a partially aerated bubble column. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(18) :8685–8696, 2009.
- [11] O. Claußen, S. Gerlach, and C. R. "ussel. Self-diffusivity of polyvalent ions in silicate liquids. *Journal of non-crystalline solids*, 253(1-3) :76–83, 1999.
- [12] R. Clift, J. R. Grace, and M. E. Weber. *Bubbles, drops and particles*. Academic Press, New York, 1978.
- [13] G.B. Cook and R.F. Cooper. Iron concentration and the physical processes of dynamic oxidation in an alkaline earth aluminosilicate glass. *American Mineralogist*, 85(3-4) :397, 2000.
- [14] G.B. Cook, R.F. Cooper, and T. Wu. Chemical diffusion and crystalline nucleation during oxidation of ferrous iron-bearing magnesium aluminosilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 120(1-3) :207–222, 1990.
- [15] AR Cooper. Model for multi-component diffusion. *Phys Chem Glasses*, 6 :55–61, 1965.
- [16] J. Crank. *The mathematics of diffusion*. Oxford University Press, 1983.

- [17] E.L. Cussler. *Diffusion : Mass transfer in fluid systems*. Cambridge Univ Pr, 1997.
- [18] PV Danckwerts and A. Lannus. Gas-liquid reactions. *J. of The Electrochemical Soc.*, 117 :369C, 1970.
- [19] D. Darmana, NG Deen, and JAM Kuipers. Detailed modeling of hydrodynamics, mass transfer and chemical reactions in a bubble column using a discrete bubble model. *Chemical engineering science*, 60(12) :3383–3404, 2005.
- [20] D. Darmana, RLB Henket, NG Deen, and JAM Kuipers. Detailed modelling of hydrodynamics, mass transfer and chemical reactions in a bubble column using a discrete bubble model : Chemisorption of co2 into naoh solution, numerical and experimental study. *Chemical engineering science*, 62(9) :2556–2575, 2007.
- [21] N.G. Deen, M. van Sint Annaland, and JAM Kuipers. Multi-scale modeling of dispersed gas-liquid two-phase flow. *Chemical engineering science*, 59(8-9) :1853–1861, 2004.
- [22] E. Delnoij, JAM Kuipers, and WPM Van Swaaij. A three-dimensional cfd model for gas-liquid bubble columns. *Chemical Engineering Science*, 54(13-14) :2217–2226, 1999.
- [23] RH Doremus. Diffusion of oxygen from contracting bubbles in molten glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 43(12) :655–661, 1960.
- [24] R.H. Doremus. *Diffusion of reactive molecules in solids and melts*. Wiley-Interscience, 2002.
- [25] R.H. Doremus. Transport of oxygen in silicate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 349 :242–247, 2004.
- [26] T. Dunn. Oxygen diffusion in three silicate melts along the join diopside-anorthite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(11) :2293–2299, 1982.
- [27] T. Dunn. Oxygen chemical diffusion in three basaltic liquids at elevated temperatures and pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(11) :1923–1930, 1983.
- [28] A. Ferrante and S. Elghobashi. On the physical mechanisms of drag reduction in a spatially developing turbulent boundary layer laden with microbubbles. *Journal of Fluid Mechanics*, 503(3) :345–355, 2004.
- [29] H. Gascon. Essais avec la société neo de caractérisation de matériaux par imagerie hyperspectrale, n°4190/08. Technical report, Laboratoire de Saint-Gobain Recherche, 2008.
- [30] RJ Ginther. The contamination of glass by platinum. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 6(4) :294–306, 1971.
- [31] X. Gong, S. Takagi, H. Huang, and Y. Matsumoto. A numerical study of mass transfer of ozone dissolution in bubble plumes with an euler-lagrange method. *Chemical engineering science*, 62(4) :1081–1093, 2007.
- [32] C.H. GREENE and R.F. GAFFNEY. Apparatus for measuring the rate of absorption of a bubble in glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 42(6) :271–275, 1959.
- [33] CH Greene and DR Platts. Behavior of bubbles of oxygen and sulfur dioxide in soda-lime glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 52(2) :106–109, 1969.
- [34] J.S. Hadamard. Mouvement permanent lent d’une sphère liquide et visqueuse dans un liquide visqueux. *Compt. Rend. de l’Académie des Sciences (Paris)*, 152(1735-1738), 1911.
- [35] Y. Haroun, D. Legendre, and L. Raynal. Direct numerical simulation of reactive absorption in gas-liquid flow on structured packing using interface capturing method. *Chemical Engineering Science*, 65 :351–356, 2010.

-
- [36] Y. Haroun, D. Legendre, and L. Raynal. Volume of fluid method for interfacial reactive mass transfer : Application to stable liquid film. *Chemical Engineering Science*, 65 :2896–2909, 2010.
 - [37] M.L. Huebschman, R.A Schultz, and H.R. Garner. Hyperspectral imaging. *Encyclopedia of Modern Optics*, pages 134–143, 2005.
 - [38] G. Juncu. Unsteady-state mass transfer from a binary gas bubble with changing volume. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2010.
 - [39] R. Kessel, J.R. Beckett, and E.M. Stolper. Thermodynamic properties of the pt-fe system. *American Mineralogist*, 86(9) :1003, 2001.
 - [40] J. Kloužek and L. Němec. Modelling of glass refining kinetics part 2 : bubble distribution models and methods of measurement of refining properties. *Ceramics- Silikáty*, 47(4) :155–161, 2003.
 - [41] H. Schmidt-Traub und H. Brauer L. Oellirich. Theoretische berechnung des stofftransports in der umgebung einer einzelblase. *Chemical Engineering Science*, 2 :711–721, 1973.
 - [42] P.R. Laimböck. *Foaming of glass melts*. PhD thesis, 1998.
 - [43] Plinie l’Ancien. *Histoire Naturelle*, volume Livre XXXVI, LXV.
 - [44] D. Legendre, J. Borée, and J. Magnaudet. Thermal and dynamic evolution of a spherical bubble moving steadily in a superheated or subcooled liquid. *Physics of Fluids*, 10 :1256, 1998.
 - [45] D. Legendre and J. Magnaudet. The lift force on a spherical bubble in a viscous linear shear flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 368 :81–126, 1998.
 - [46] Dominique Legendre. *Quelques aspects des forces hydrodynamiques et des transferts de chaleur sur une bulle sphérique*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1996.
 - [47] Y. Liu and Y. Zhang. Bubble growth in rhyolitic melt. *Earth and Planetary Science Letters*, 181(1-2) :251–264, 2000.
 - [48] A.C. Lochiel and P.H. Calderbank. Mass transfer in the continuous phase around axisymmetric bodies of revolution. *Chem. Eng. Sci.*, (19) :471–484, 1964.
 - [49] T. Madhavi, AK Golder, AN Samanta, and S. Ray. Studies on bubble dynamics with mass transfer. *Chemical Engineering Journal*, 128(2-3) :95–104, 2007.
 - [50] J. Magnaudet, M. Rivero, and J. Fabre. Accelerated flows past a rigid sphere or a spherical bubble. part1. steady straining flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 284 :97–135, 1995.
 - [51] V. Magnien. *Etude cinétique des réactions d’oxydoréduction dans les silicates*. PhD thesis, 2005.
 - [52] S. Muller. Thermodynamic quantities needed to model bubble evolution in glass melt, comparison and selection. Technical report, Laboratoire de Saint-Gobain Recherche, 2008.
 - [53] S. Muller. Rapport de stage 2009 s.billet : Etude expérimentale de l’état d’oxydoréduction du verre. Technical report, Laboratoire de Saint-Gobain Recherche, 2009.
 - [54] L. Nemec. The behavior of bubbles in glass melts. part 1 : Bubble size controlled by diffusion. *Glass Technol*, 21(3) :134–138, 1980.

- [55] L. Němec and J. Kloužek. Modelling of glass refining kinetics part 1. singles bubbles. *Ceramics- Silikáty*, The impact of bubble arrays on glass flow and redox state of glass during glass melting(3) :81–87, 2003.
- [56] D.R. Olander. Simultaneous mass transfer and equilibrium chemical reaction. *AIChE J.*, 6(2) :233, 1960.
- [57] L. Onsager. Theories and problems of liquid diffusion. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 46(5) :241–265, 1945.
- [58] M. Perrodin, V. Sarrot, E. Climent, and F. Pigeonneau. Hydrodynamique, transfert de matière et réactions chimiques autour d’une bulle de gaz en ascension dans du verre fondu. *19ème Congrès Français de Mécanique*, 2009.
- [59] F. Pigeonneau. Mass transfer of a rising bubble in molten glass with instantaneous oxidation-reduction reaction. *Chemical Engineering Science*, 64(13) :3120–3129, 2009.
- [60] F. Pigeonneau. Mechanism of mass transfer between a bubble initially composed of oxygen and molten glass. *Int. J. Heat & Mass Transfer*, 54 :1448–1455, 2011.
- [61] F. Pigeonneau, D. Martin, and O. Mario. Shrinkage of oxygen bubble rising in a molten glass. *Chem. Eng. Sci.*, 65 :3158–3168, 2010.
- [62] Franck Pigeonneau. Coupled modelling of redox reactions and glass melt fining processes. *Glass Technology*, 48(2) :66–72, 2007.
- [63] Franck Pigeonneau. Mass transfer of rising bubble in molten glass with instantaneous oxidation-reduction reaction. *Chem. Eng. Sci.*, 64, issue13 :3120 – 3129, 2009.
- [64] Franck Pigeonneau. Modelling of oxygen diffusion in an infinite media. *Technical Report of Saint-Gobain Recherche SVI-FP/AS - n°0010/09*, 2009.
- [65] L. Pilon and R. Viskanta. Bubble transport in three-dimensional laminar gravity-driven flow-numerical results. *Journal of non-crystalline solids*, 336(2) :84–95, 2004.
- [66] L.D. Pye. *Properties of glass-forming melts*. CRC Press, 2005.
- [67] PA Ramachandran. Simultaneous absorption of two gases accompanied by reversible instantaneous chemical reactions. *Chemical Engineering Science*, 26(3) :349–355, 1971.
- [68] JI Ramos. Behavior of multicomponent gas bubbles in glass melts. *Journal of the American Ceramic Society*, 69(2) :149–154, 1986.
- [69] M. Roskosz, M.J. Toplis, D.R. Neuville, and B.O. Mysen. Quantification of the kinetics of iron oxidation in silicate melts using raman spectroscopy and assessment of the role of oxygen diffusion. *American Mineralogist*, 93(11-12) :1749–1759, 2008.
- [70] C. Rüssel. Redox reactions during cooling of glass melts - a theoretical consideration. *Glastech. Ber.*, 62(6), 1989.
- [71] C. Rüssel and E. Freude. Voltammetric studies of the redox behaviour of various multivalent ions in soda-lime-silica glass melts. *Physics and Chemistry of Glasses*, 30(2), 1989.
- [72] E. Ruckenstein, V.D. Dang, and WN Gill. Mass transfer with chemical reaction from spherical one or two component bubbles or drops. *Chem. Eng. Sci.*, 26(5), 1971.
- [73] W. Rybczynski. Über die fortschreitende bewegung einer flüssigen kugel in einem sachen medium. *Bull. Acad. Sci. Cracovie (Ser. A)*, 1 :40–46, 1911.
- [74] S.S. Sadhal, P.S. Ayyaswamy, and J.N.C. Chung. *Transport phenomena with drops and bubbles*. Springer Verlag, 1997.
- [75] H. Scholze. Gases in glass. In *Eighth International Congress on Glass, Society of Glass Technology, Sheffield*, pages 69–83, 1969.

- [76] H.D. Schreiber. Redox processes in glass-forming melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 84(1-3) :129–141, 1986.
- [77] RM Secor and JA Beutler. Penetration theory for diffusion accompanied by a reversible chemical reaction with generalized kinetics. *AIChE Journal*, 13(2) :365–373, 1967.
- [78] J.E. Shelby. *Introduction to glass science and technology*. Royal Society of Chemistry, 2005.
- [79] T.K. Sherwood and R.L. Pigford. *Absorption and Extraction*. Chemical Engineering Series. McGraw-Hill, 2nd edition, 1952.
- [80] R.S. Subramanian and B. Chi. Bubble dissolution with chemical reaction. *Chem. Eng. Sci.*, 35(10) :2185–94, 1980.
- [81] R. Terai and Y. Oishi. Self-diffusion of oxygen in soda-lime silicate glass. *Glastechn Bericht*, 50 :68–73, 1977.
- [82] CC Tournour and JE Shelby. Molecular oxygen diffusion in vitreous silica. *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 46(6) :559–563, 2005.
- [83] T. Wang and J. Wang. Numerical simulations of gas-liquid mass transfer in bubble columns with a cfd-pbm coupled model. *Chemical Engineering Science*, 62(24) :7107–7118, 2007.
- [84] MC Weinberg, PA Kondos, and RS Subramanian. The shrinkage of a rising gas bubble containing a diffusing and a nondiffusing gas. *Glass technology*, 31(2) :72–76, 1990.
- [85] M.C. Weinberg, P.I.K. Onorato, and D.R. Uhlmann. Behavior of bubbles in glassmelts : I, dissolution of a stationary bubble containing a single gas. *Journal of the American Ceramic Society*, 63(3-4) :175–180, 1980.
- [86] P. Winchell. The compensation law for diffusion in silicates. *High Temp. Sci*, 1 :200–215, 1969.
- [87] C. Wylock, S. Dehaeck, T. Cartage, P. Colinet, and B. Haut. Experimental study of gas-liquid mass transfer coupled with chemical reactions by digital holographic interferometry. *Chemical Engineering Science*, 2011.
- [88] C. Wylock, A. Larcy, P. Colinet, T. Cartage, and B. Haut. Direct numerical simulation of the co₂ transfer from spherical bubbles to nahco₃ and na₂co₃ aqueous solutions with clean and fully contaminated interface. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 365(1-3) :28–35, 2010.
- [89] M. Yamashita. Measurement of the oxygen diffusion coefficient in a glass melt by the emf method. *Physics and chemistry of glasses*, 45(6) :355–360, 2004.
- [90] H. Yinnon and AR Cooper. Oxygen diffusion in multicomponent glass-forming silicates. *Physics and Chemistry of Glasses*, 21 :204–11, 1980.
- [91] H. Yoshikawa and Y. Kawase. Significance of redox reactions in glass refining processes. *Glass science and technology*, 70(2) :31–40, 1997.
- [92] J. Zarzycki. *Glasses and the vitreous state*, volume 9. Cambridge Univ Pr, 1991.
- [93] Y. Zhang and H. Behrens. H₂O diffusion in rhyolitic melts and glasses. *Chemical Geology*, 169(1-2) :243–262, 2000.
- [94] Y. Zhang, EM Stolper, and GJ Wasserburg. Diffusion of a multi-species component and its role in oxygen and water transport in silicates. *Earth and Planetary Science Letters*, 103(1-4) :228–240, 1991.
- [95] Y. Zhang, EM Stolper, and GJ Wasserburg. Diffusion of water in rhyolitic glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(2) :441–456, 1991.

Doctorat de l'Université de Toulouse

Délivré par l'Institut National Polytechnique de Toulouse

Ecole doctorale MEGeP

Spécialité Dynamique des Fluides

Soutenu le 15 Novembre 2011

Marion PERRODIN

Modélisation et simulation numérique du couplage entre hydrodynamique et réactions chimiques dans du verre fondu peuplé en microbulles.

Résumé :

Lors de la fusion du verre, de nombreuses petites bulles de gaz sont produites. L'affinage du verre a pour objectif de faire disparaître ces bulles par l'ajout d'espèces réactives contribuant à la résorption des bulles ou à une augmentation de leur taille. La modélisation de l'hydrodynamique et des transferts nécessite l'étude des couplages entre convection, diffusion et réaction. Une approche locale à l'échelle de la bulle (simulation directe du transfert réactif et de l'écoulement) est utilisée pour déterminer le transfert interfacial. Des mesures de la propagation de fronts d'oxydation dans la fonte ont permis de préciser certaines propriétés physiques des espèces réactives. L'ensemble de cette analyse multi-échelles a contribué à l'élaboration d'un modèle de simulation d'un nuage de bulles.

Mots clés : bulle, simulation numérique, transfert interfacial, réaction chimique, verre

Abstract :

Many bubbles are generated during glass production. Due to the high viscosity of molten glass, their rising velocity is extremely low. The refining step consists in adding reactive agents to improve the glass quality. Bubble release is enhanced by chemical reaction (iron and sulfate oxidation-reduction) which will favor shrinkage or growth of bubbles through interfacial mass transfer. Better understanding of bubble cloud behavior in molten glass requires studying the interplay between convection, diffusion and chemical reactions. The direct numerical simulation of the flow and reactive mass transfer provided new insights on modeling interfacial bubble gas fluxes. The acceleration factor has been determined for simple reversible reactions in order to validate the simulation tool. Different Péclet and Damköhler numbers have been tested to map all the different regimes (diffusion, convection and reaction). Together with those simulations, we have carried out series of experiments in molten glass : propagation of oxidation fronts. At different temperatures and for various glass compositions, we have determined physical properties of reactive species. A theoretical model of reactive transport for instantaneous reactions has been proposed to interpret experimental data. The core of this multi-scale analysis contributed to elaborating an Euler-Lagrange model to simulate bubble clouds in reactive media. This model has been applied to specific processes related to glass industry and can easily be extended to any reactive bubbly flows.

Keywords : bubble, numerical simulation, interfacial transfer, chemical reaction, glass

Institut de Mécanique des Fluides

de Toulouse (IMFT)

2 Allée du Professeur Camille Soula

31400 Toulouse

FRANCE

Saint-Gobain Recherche

39, quai Lucien Lefranc, B.P. 135

93303 Aubervilliers Cedex

FRANCE